

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-134336

(43)Date of publication of application : 28.05.1996

(51)Int. CI. C08L 67/03

C07C 31/08

C07D317/08

C08J 5/18

(21)Application number : 07-083957

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 10.04.1995

(72)Inventor : NITTA HIDEAKI; YONEMURA ARITAMI; IWATA  
KAORU; JO HISASHI

(30)Priority

Priority number : 06217317

Priority date : 12.09.1994

Priority country : JP

### (54) POLYARYLATE-BASED RESIN SOLUTION COMPOSITION AND PRODUCTION OF FILM

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a solution composition capable of providing an arylate-based film, excellent in optical isotropy and homogeneity and having a low residual solvent content and provide a method for producing the arylate-based film using the same.

CONSTITUTION: This solution composition comprises 10 pts.wt. polyarylate-based resin and 15-90 pts.wt. mainly 1,3-dioxolane-based solvent. Furthermore, this film is produced by casting the solution composition onto a supporting substrate, heating the resultant cast film containing the solvent and evaporating the solvent. In the process, the polyarylate film containing the solvent in a state shrinkable in the width direction is preferably heat-treated at a specific temperature according to a change in the glass transition point ( $T_g$ ) of the film in a step for peeling the film in the semidried state from the supporting substrate and drying the film by heating. The peelability from the substrate is improved by including a small amount of water and/or a lower alcohol in the solution composition.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.09.2001

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polyarylate system resin solution constituent characterized by consisting of the solvent 15 - 90 weight section, and the polyarylate system resin 10 weight section which contain 1 and 3-dioxolane 60% of the weight or more, and may melt a polyarylate system resin.

[Claim 2] The solvent which contains 1 and 3-dioxolane 60% of the weight or more, and may melt a polyarylate system resin (a), Water or the shape of a straight chain of carbon numbers 1-6, and a branched-chain fatty alcohol at least Any one sort (b), And it is the polyarylate system resin solution constituent which consists of a polyarylate system resin. The polyarylate system resin 10 weight section is included to the above-mentioned solvent (a) 15 - 90 weight section. And the polyarylate system resin solution constituent characterized by being 1 - 10% of the weight of the whole solvent system to which at least one sort (b) of amounts of water and the shape of a straight chain of carbon numbers 1-6, and a branched-chain fatty alcohol serve as the above-mentioned solvent (a) from (b).

[Claim 3] (1) The manufacture technique of the polyarylate system film which casts a polyarylate system resin solution constituent according to claim 1 or 2 on a support substrate, and is characterized by heating the flow casting film containing (2) solvents, and evaporating a solvent.

[Claim 4] After exfoliating from (ii) support substrate, the stoving of the aforementioned predrying film is carried out to the predrying process which forms the predrying film which evaporates a solvent and has independence nature in the status which can be contracted crosswise, until the content of (i) solvent becomes 5 - 25% of the weight about the above-mentioned process (2), and a drying temperature (T degrees C) here is the following formula (I).

[Equation 1]

$$Tg' - 50 < T < Tg' \dots (I)$$

[, however  $Tg'$  (\*\*) are the glass transition points of the polyarylate system film containing a remains solvent, and this temperature rises with a decrement of a remains solvent content as xeransis progresses.] The manufacture technique of the polyarylate system film according to claim 3 characterized by drying at the post-xeransis process which doubles with transition of  $Tg'$  and carries out the temperature up continuously or gradually so that it may carry out \*\* satisfactory.

[Claim 5] The manufacture technique of the polyarylate system film according to claim 3 characterized by carrying out a part of above-mentioned process [ at least ] (2) in the inert gas ambient atmosphere.

[Claim 6] The manufacture technique of a polyarylate system film according to claim 5 that the inert gas ambient atmosphere is characterized by containing 1 and 3-dioxolane above 3 capacity %.

[Claim 7] The manufacture technique of the polyarylate system film according to claim 5 characterized by the inert gas ambient atmosphere making a principal component the nitrogen gas which contains oxygen below by 10 capacity %.

[Claim 8] The manufacture technique of the polyarylate system film according to claim 3 to 5 characterized by drying by microwave heating at a part of above-mentioned process [ at least ] (2).

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to the manufacture technique of the solution constituent of a polyarylate system resin, and the polyarylate system film which reaches and is obtained. It is related with the manufacture technique of the stable solution constituent which is a solution constituent (dope) which consists of a non-halogen system solvent which does not cause environmental pollution still in detail, is excellent in front-face nature useful for optical intended use or electrical-and-electric-equipment intended use, such as a display device, transparency, and optical homogeneity, and gives the polyarylate system film with few remains solvents, and this film that used it.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, there is little power consumption, and a LCD captures the spotlight from a point excellent in the picture image quality, and has accomplished remarkable progress. In these LCDs, the high polymer film is used for the polarizing plate, the protection layer, the phase contrast plate, the electrode substrate, etc. Among them, instead, the conventional glass substrate is used for insincere-izing of a LCD, and in order to tell the polarization to which it penetrates correctly to a liquid crystal layer, as for a macromolecule electrode substrate, i.e., a plastic plate, very high optical isotropy and homogeneity are searched for. It is asked only for the thermal resistance which bears the heat furthermore applied at the time of manipulations, such as film production of a transparent electrode, and orientation layer formation, and is asked for 150 degrees C or more of a certain things by the glass transition point. The non-extended polycarbonate film, the polyarylate film, etc. are used from such a viewpoint, and the film which consists of a polyarylate is especially used preferably from the heat-resistant viewpoint.

[0003] On the other hand, a phase contrast film is used in order to raise the visibility of a picture image in STN type liquid-crystal-display element or a TN liquid crystal display device, and it is bearing the role which changes into the linearly polarized light the elliptically polarized light which penetrated the liquid crystal layer. The polycarbonate film and polyvinyl alcohol film which mainly carried out the uniaxial stretching as these materials are used. Recently, from the request of the enhancement in the further picture image visibility, it is asked for the phase contrast film whose wavelength-dispersion nature of phase contrast corresponded with it of a liquid crystal layer, and the polyarylate film is mentioned as the one candidate. Since this polyarylate contains an aromatic machine in a molecule, its polarizability is high, and an optical anisotropy is easy to be obtained by carrying out the uniaxial stretching of the film and carrying out molecular orientation. Therefore, it is difficult for the point acquired by slight extension in the phase contrast required of a phase contrast film to obtain a homogeneous oriented film optically advantageous. In order to obtain such an oriented film, it is necessary to use the film which has isotropy highly optically in the phase of a unstretched film

(original fabric film), therefore advanced film production technique is required.

[0004] Generally, the plastics films including a polyarylate film are produced by the melting knockout technique, especially the T die method. Although the T die method is widely used as the film production technique of a plastics film, in order that it may be easy to carry out orientation of the macromolecule chain in order to extrude a hyperviscous melt and stress distortion may tend [ further ] to remain in a layer, the optical isotropy and homogeneity are difficult to get. In order to lower a melt viscosity, although it is required to raise film production temperature, if molecular weight is lowered, the dynamics property of a film will fall, and if film production temperature is raised, it will become easy to lower the molecular weight of plastics, or to induce heat deterioration and tinction. Moreover, in order to carry out the direct quick cooling of the melt extruded from the T die, the film which has advanced front-face nature that it is easy to generate the line by the T die and the so-called die line is difficult to get [the collection p20 (1993 year 11 month 11 day; \*\*\*\*\*) of Junji Takase and "latest development trend of electrode substrate film" Society of Polymer Science, Japan macromolecule electronics study group summaries]. The front-face nature and optical homogeneity which are required of the film used for a LCD are quite severe. For example, from a plastic plate, the surface thickness spots of \*\*5 micrometers or less, the phase contrast of 10nm or less, and \*\*10 degrees or less of optical-axis orientation are demanded, and the surface thickness spots of 2 micrometers or less, the phase contrast of 30nm or less, and \*\*1 degree or less of optical-axis orientation are demanded from the original fabric film for phase contrast films. Optical-axis orientation expresses the sense of the orientation where the refractive index in a film side serves as the maximum, i.e., a lagging axis, here. It is the actual condition that it is difficult to attain such a severe demand with a melting extrusion process.

[0005] The solution casting method (the casting method) has been conventionally adopted as the film production technique of a polyarylate film from such a viewpoint. Although the high-concentration solution (dope) is required to obtain an about 100-micrometer thick-film film by the solution casting method, the solvent which can melt a polyarylate resin in high concentration, and can be applied to film production is limited. For example, although polar solvents, such as a dimethylacetamide, a dimethylformamide, a pyridine, or N \*\*\*\*\* pyrrolidone, are good solvents, the interaction with the high boiling point or a polyarylate is strong, they are not easy to lower the amount of remains solvents in a film production film, and it is not practical as a solvent for film production. Halogen system solvents, such as a dichloromethane and chloroform, are also good solvents, and the dichloromethane is actually put in practical use as a solvent for film production. However, since the influence on environmental pollution is regarded as questionable and these halogen system solvents have carcinogenic misgiving, they are in the trend which suppresses use globally. Moreover, a halogen system solvent generates the corrosive gas which reacts with the moisture in air and is represented with a hydrogen chloride, and has the problem corrode film production equipment. If a minute amount furthermore also remains in a film, in order to generate the corrosive compound which is not desirable in process of prolonged use, an application in the display using a detailed element or an electrical-and-electric-equipment field has a limit. The development of the film production technique from a non-halogen system solvent was desired from these viewpoints in recent years.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is by the solution casting method using solvents other than the halogen system solvent with environmental pollution or fear of the cauterization to offer the manufacture technique of the solution constituent which gives the polyarylate system film excellent in front-face nature, transparency, and optical homogeneity, and the polyarylate system film using it.

[0007]

[Means for Solving the Problem] (a) 1 and 3-dioxolane melted the polyarylate system resin in high concentration, and this invention persons excelled [ bottom / of a specific condition ] in the stability of the solution, as a result of inquiring zealously, in order to solve the above-mentioned technical problem, from the solution of the viscosity of (b) specialization, it found out that transparence and the smooth high film of optical homogeneity could be produced, without causing nebula, and this invention was reached.

[0008] That is, this invention is a polyarylate system resin solution constituent which consists of the solvent 15 - 90 weight section, and the polyarylate system resin 10 weight section which contain 1 and 3-dioxolane 60% of the weight or more, and may melt a polyarylate system resin. Moreover, when little addition of water and/or the low-grade fatty alcohol was carried out further and we produced a film to this solution constituent, we found out that the detachability from the support substrate of a flow casting film improved remarkably. The above-mentioned solution constituent which contains this water and/or low-grade fatty alcohol a little is contained in this invention.

[0009] moreover, this invention - (1) - these solution constituents (dope) are cast on a support substrate, and it is the manufacturing method of the polyarylate system film which the flow casting film containing (2) solvents is heated, and a solvent is evaporated, and manufactures a film. In such manufacture technique, when the film of the half-dryness which carried out the partial xeransis of the solvent was exfoliated from the support substrate, and it doubled with transition of the glass transition point ( $T_g$ ) of the polyarylate system film which contains a solvent in the status which can be contracted crosswise and having been heat-treated at specific temperature, it also found that the film with it is obtained. [ high and isotropy and ] [ homogeneous optical very ] This heat treatment technique is also included by the manufacture technique of this invention.

[0010] Although 1 found out by this invention and 3-dioxolane are the solvents which were very excellent in film production of a polyarylate system film, it is an inflammable solvent and there is possibility of generation of the peroxide by air oxidation. Therefore, it is desirable to dry in the inert gas ambient atmosphere, such as nitrogen gas, from the field of safety. The xeransis technique in this inert gas ambient atmosphere is also included in this invention.

[0011] As a means in the aforementioned xeransis process to dry, although there are hot blast heating, an electric heating, infrared heating, etc., microwave heating is also found out in addition to it. Microwave heating is the so-called microwave oven based on shaking the dipole contained in the heated inside of the body by microwave. Although this was not necessarily effective in common organic substances other than water, this invention persons could be dried very efficiently to what should be surprised, as a result of applying to the film xeransis in this invention paying attention to a property peculiar to 1 of being structurally unsymmetrical, and 3-dioxolane, and it found out that the homogeneous film without a foaming, \*\*\*\*, etc. was obtained. The microwave heating

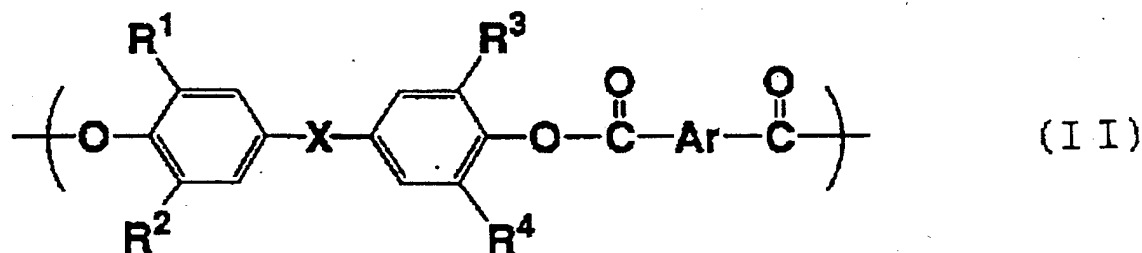
drying method based on this discovery is also included in the xeransis means of a xeransis process in this invention.

[0012] this invention is explained in full detail below.

[0013] The polyarylate system resin used in this invention is a polymer which mainly consists of polyester of a bisphenol component and an aromatic dicarboxylic-acid component. the repeat unit expressed with the following formula (II) as such a polyarylate system resin -- more than 50 mol % of the whole -- desirable -- more than 75 mol % -- especially -- desirable -- 100 mol % -- the transparency of the film with which what is contained is obtained is good, and is desirable

[0014]

[Formula 1]



[0015] Ar is the aromatic-hydrocarbon machine of carbon numbers 6-12 among [formula (II)], and X is a kind of base chosen out of the group which consists of the bivalent hydrocarbon group, the sulfone machine, and sulfide machine of carbon numbers 1-15 at least. R1-R4 are an identity or a difference, hydrogen, a halogen, or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-5.]

[0016] In the above-mentioned formula (II), suitable Ar is the aromatic-hydrocarbon machine of carbon numbers 6-10 here, m-phenylene group, p-phenylene group, and a naphthylene machine are specifically mentioned, and especially desirable things are m-phenylene group and p-phenylene group.

[0017] At least, X is a kind of base chosen out of the group which consists of the bivalent hydrocarbon group, the sulfone machine, and sulfide machine of carbon numbers 1-15, and is chosen out of the group which consists of the bivalent aliphatic hydrocarbon machine, the alicycle group hydrocarbon group, the \*\*\*\*\* machine, the sulfone machine, and sulfide machine of carbon numbers 1-15 in detail. It is the bivalent aliphatic hydrocarbon machine, the alicycle group hydrocarbon group, and \*\*\*\*\* machine of carbon numbers 1-10 suitably. Specifically, it is an aliphatic hydrocarbon machines [, such as methylene-group, 1, and 1-ethylene 2, and 2-propylene machine 2, and 2-butylene machine, the 4-methyl -2, and a 2-pentylene machine, ], 1, and 1-cyclo hexylene machine, 3 and 3, and 5-trimethyl. -\*\*\*\*\* machines, such as alicycle group hydrocarbon-groups, 1-phenyl -1, 1-ethylene, diphenylmethylene machine, 1, and 1-fluorene machine, can be illustrated

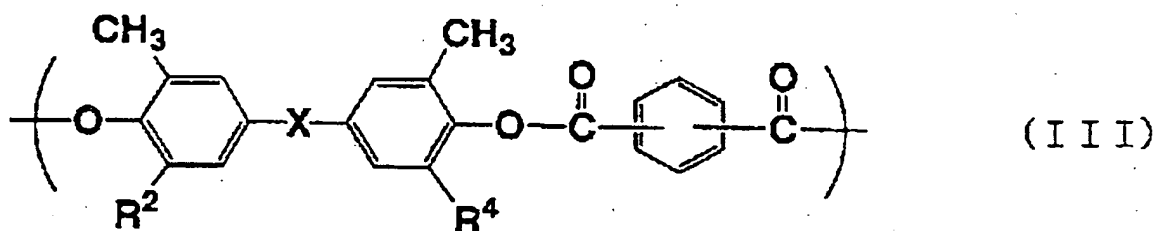
[0018] R1-R4 are an identity or a difference, hydrogen, a halogen, or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-5. Specifically, hydrogen, a bromine, a methyl group, etc. are mentioned.

[0019] Of these polyarylate system resins, from fields, such as a field of the solubility over 1 and 3-dioxolane which is the main solvent of this invention, and a dope stability

and an ease of a raw material acquisition, and the physical properties of the polymer obtained, R1-R4 are an identity or a difference, hydrogen, or a methyl group, X is the bivalent aliphatic hydrocarbon machine or alicycle group hydrocarbon group of carbon numbers 1-10, and the combination of Ar of m-phenylene group or p-phenylene group is desirable. For example, any of R1 and R2 or one side in the above-mentioned formula (II) is a methyl group, any of R3 and R4 or one side is a methyl group, and what consists of a repeat unit expressed with the following formula (III) whose Ars are m-phenylene group and/or p-phenylene group is mentioned. (R2, R4, and X are the same as that of what was mentioned above)

[0020]

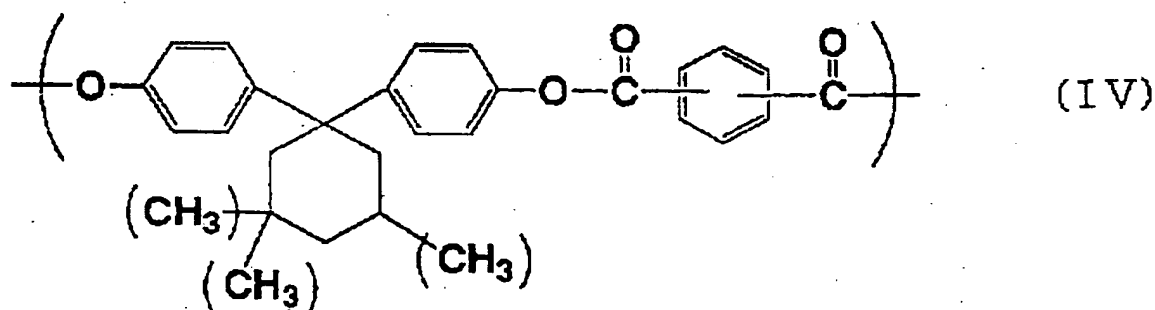
[Formula 2]



[0021] Moreover, X in the above-mentioned formula (II) is a 1 and 1-cyclo hexylene machine, 3 and 3, and 5-trimethyl. -It is alicycle group hydrocarbon groups, such as a 1 and 1-cyclo hexylene machine, and all of R1-R4 are hydrogen, and the thing whose Ars are m-phenylene group and/or p-phenylene group and which consists of a repeat unit expressed for example, with the following formula (IV) can be illustrated preferably similarly.

[0022]

[Formula 3]



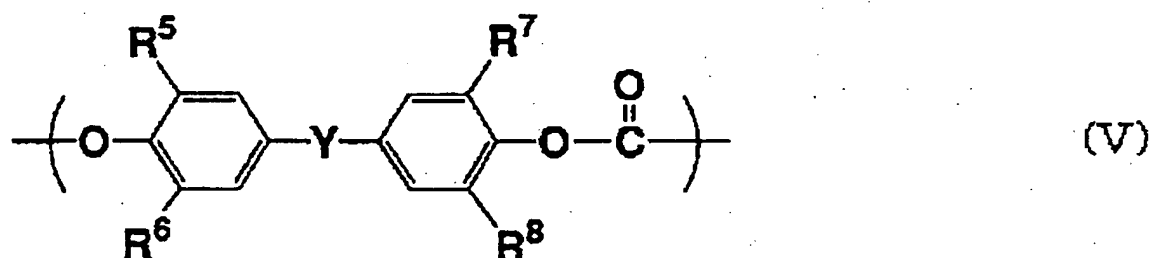
[0023] Of course, the polyarylate system resin in this invention may be the copolymer or mixture which consists of one sort or two sorts or more of repeat units of a repeat unit expressed with the above-mentioned formula (II). Specifically, you may be a copolymer containing two or more kinds of different bisphenol components. By using a copolymer especially, the solubility to the solvent of a polymer or a dope stability improves in many cases, and it is suitable for the intended use to the solution casting method of this invention. in this case, any of two kinds of repeat units expressed with the formula (III)

and formula (IV) which were held above as desirable structure or one component -- desirable -- 10 - 99 mol % -- more -- desirable -- 30 - 99 mol % -- the copolymer to contain is mentioned In this case, as a remaining component which constitutes a copolymer, all of R1-R4 are hydrogen, X is 2 and 2-propylene machine, and the repeat unit whose Ars are m-phenylene group and/or p-phenylene group is desirable.

[0024] furthermore, the repeat unit as which the above-mentioned polyarylate system resin is expressed in the following formula (V) -- less than [ 50 mol % ] -- desirable -- less than [ 25 mol % ] -- you may be polyester carbonate which it comes to contain

[0025]

[Formula 4]



[0026] Y is X and homonymy in the aforementioned formula (II) among [formula (V). R5-R8 are an identity or a difference, hydrogen, a halogen, and the hydrocarbon group of carbon numbers 1-5.]

[0027] In the above-mentioned formula (V), Y is X and homonymy in the aforementioned formula (II), and is chosen out of the group which consists of the bivalent aliphatic hydrocarbon machine, the alicycle group hydrocarbon group, and \*\*\*\*\* machine of carbon numbers 1-10 suitably. Specifically Methylene-group, 1, and 1-ethylene, 2, and 2-propylene machine, Aliphatic hydrocarbon machines, such as 2 and 2-butylene machine, the 4-methyl -2, and a 2-pentylene machine, alicycle group hydrocarbon-groups [, such as a 1 and 1-cyclo hexylene machine 3 and 3, 5-trimethyl-1 and 1-cyclo hexylene machine, ], 1-phenyl -1, 1-ethylene, diphenylmethylene machine, 1, and 1-full -- me -- \*\*\*\*\* machines, such as a \*\*\*\*\* machine, can be illustrated

[0028] Although R5-R8 are an identity or a difference, hydrogen, a halogen, or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-5, they are hydrogen, a bromine, or a methyl group preferably.

[0029] The polyarylate system resin used by this invention may be a copolymer which consists of a repeat unit expressed with the aforementioned formula (II) and the above-mentioned formula (V), and may be mixture.

[0030] Although the above-mentioned polyarylate system resin is usually compounded by well-known technique, such as an interfacial polycondensation, a melt polycondensation, or a solution polycondensation, the above-mentioned polyarylate system resin to which the aromatic machine of a principal chain is connected with ester combination has that desirable from which tinction of the polymer obtained is obtained by the interfacial polycondensation at a few point. For example, the polymerization of the aromatic dicarboxylic-acid dichloride melted in the bisphenols melted in the alkaline-water solution and the methylene chloride can be carried out by making it contact under interface move catalyst presence. Moreover, although the copolymer which consists of



a repeat unit expressed with the above-mentioned formula (II) and (V) can be obtained by this interfacial-polycondensation method, it can also obtain a desired polyarylate system resin by carrying out melting kneading of each polymer which consists of a repeat unit expressed with such a formula (II) and a formula (V).

[0031] The molecular weight of the polyarylate system resin used in this invention is 70,000 or less [ 15,000 or more ] preferably 100,000 or less [ 10,000 or more ] in the number average molecular weight of the polystyrene conversion measured by GPC. It is not desirable in order for about [ that it is hard to obtain a polymer ] or solubility to fall, if the film with such molecular weight as strong than 10,000 as the parvus is not obtained and 100,000 is exceeded.

[0032] By the way, 1 which is the solvent of a cyclic ether system, and 3-dioxolane are the solvents which were very excellent in using for the solution casting method of a polyarylate system resin from on high concentration solubility, a dope stability, the boiling point (76 degrees C), and film production nature. Although same tetrapod hydra furan [ which is the solvent of a cyclic ether system ], 1, and 4-dioxane is also a good solvent from a soluble viewpoint, since a tetrahydrofuran is inferior to 1 and 3-dioxolane from the viewpoint of a solution stability, and it is hard to remove a solvent from a film since 1 and 4-dioxane is the high boiling point (100 degrees C), and there is carcinogenic, for using it industrially, it is not suitable.

[0033] According to this invention, cast film production of the above-mentioned polyarylate system resin is carried out by the casting method using the polyarylate system resin solution constituent made to melt 1 and 3-dioxolane in the solvent made into a subject.

[0034] As a solvent used in this invention, it is the solvent in which the total amount of solvents contains 1 and 3-dioxolane 70% of the weight or more preferably 60% of the weight or more, and 1 and 3-dioxolane of a single solvent, i.e., 100 % of the weight, is more desirable. As other solvents which can be used at 40 or less % of the weight, there is especially no limitation, takes an effect into consideration, and should just use it. Effects here are an improvement (the leveling effect) of the front-face nature of the film which produced the film by the solution casting method and viscosity adjustment of a vapor rate or a system according [ for example, ] to mixing a solvent in the domain at the sacrifice of solubility or a stability, a crystallization depressor effect, etc. the solvent which should just determine the modality and addition of a solvent which are mixed by the degree of these effects, and is mixed \*\*\*\*\* -- one sort -- or you may use two or more sorts As a solvent used suitably, ether system solvents, such as ester system solvents, such as ketone system solvents, such as hydrocarbon system solvents, such as cyclic ether system solvents, such as 1, 4-dioxane, and a tetrahydrofuran, toluene, and a xylene, an acetone, a methyl ethyl ketone, and a cyclohexanone, ethyl acetate, and butyl acetate, an ethylene glycol wood ether, and methoxy ethyl acetate, are mentioned.

[0035] According to this invention, it turns out that the detachability from a support substrate improves remarkably to the above-mentioned solution constituent what should be surprised by carrying out little inclusion of the fatty alcohol of water and/or the carbon numbers 1-6 further.

[0036] Namely, this invention contains 1 and 3-dioxolane 60% of the weight or more again. The solvent (a) and water which may melt a polyarylate system resin or the shape of a straight chain of carbon numbers 1-6, and a branched-chain fatty alcohol at

least Any one sort (b). And it is the polyarylate system resin solution constituent which consists of a polyarylate system resin. The polyarylate system resin 10 weight section is included to the above-mentioned solvent (a) 15 - 90 weight section. And at least one sort (b) of amounts of water and the shape of a straight chain of carbon numbers 1-6, and a branched-chain fatty alcohol are the polyarylate system resin solution constituents characterized by being 1 - 10% of the weight of the whole solvent system which serves as the above-mentioned solvent (a) from (b).

[0037] Generally, at the industrial continuity film production process, while repeating sublation although the detachability is good at the beginning of film production start in case the film of a half-dryness dried on the after [ dope flow casting ] substrate is exfoliated from a substrate, although the metal plate which carried out mirror-plane finishing of the front face is used as a support substrate, the adhesion of a film and a metal substrate becomes high gradually, and the detachability gets worse in many cases. Since peel strength is high, a sublation source and a sublation blemish may go into a film, or it is extended by the part with a film and may milk. Although this cause is not certain, or the metal atom with high surface tension is mostly exposed to a substrate front face gradually, the polymer of a ultralow volume adheres to the front face, and it is presumed that it begins to work like a glue line so to speak etc. If it carries out washing a substrate front face periodically as this cure, for example, wiping a substrate side with water etc., although a detachability can be recovered, it is very troublesome work at a industrial continuity film production process, and is not efficient. By this invention, it can carry out by repeating sublation of a film from a substrate, and a productivity came to improve remarkably.

[0038] The same thing as the above mentioned thing can be used for the solvent (a) and polyarylate system resin in this invention.

[0039] the alcohol (b) used by this invention \*\*\*\*\* -- carbon numbers 1-6 -- desirable -- 1-4 -- the shape of a chain of 2-4 and the branched fatty alcohol are more preferably desirable Specifically, a methanol, ethanol, an isopropanol, a tertiary butanol, etc. are mentioned. Among these, since an effect almost equivalent to water is acquired, ethanol, an isopropanol, and a tertiary butanol are desirable. Although the ground is not clear, it is being guessed that it is that to which the boiling point of a solvent, i.e., the ease of flying at the time of xeransis, is related. Moreover, since it is the high boiling point and after film film production becomes easy to remain, the higher alcohol to which a carbon number exceeds 6 is not desirable.

[0040] Even if it may use water or the above-mentioned fatty alcohol of carbon numbers 1-6 independently, and combines two or more kinds and it uses, it is satisfactory in any way.

[0041] The content of water or alcohol must be chosen carefully. These are completely lacking in the solubility over a polyarylate system resin, and are perfect poor solvents. Therefore, it cannot contain not much mostly but should consider as the minimum amount from which the detachability which should be satisfied is obtained. It is 1.5 - 5 % of the weight still preferably one to 8% of the weight preferably one to 10% of the weight to the whole quantity of the solvent system which consists of the above-mentioned solvent (a) which generally makes a subject total amount of solvents, 1 [ i.e., ], and 3-dioxolane, and water or the above-mentioned fatty alcohol (b) of carbon numbers 1-6. Since the solubility and dope stability over the polymer of this solvent system will fall if a content exceeds 10 % of the weight, at less than 1 % of the weight, it becomes deficient

in the effect of a detachability improvement preferably.

[0042] Since there is fear of the molecular weight fall by decomposition of a polymer when water and alcohol are contained in a solution constituent, the modality of polyarylate system resin to use has a limit. By water and the low-grade fatty alcohol which exist in 1 and 3-dioxolane solution, although ester combination is not influenced at all, carbonate combination may receive adding water or an alcoholysis gradually, and the molecular weight of a polymer may fall. Therefore, in addition to the polyarylate resin whose repeat unit which is only ester combination, namely, is expressed with the aforementioned formula (II) from the viewpoint of the store stability of such a solution constituent when water or the above-mentioned alcohol contains in this solution constituent is 100 mol %, or ester combination, it is desirable to use the polyarylate system resin which consists of a joint machine which does not have a adding-water resolvability like ether linkage.

[0043] As long as the low transparent solution of Hayes is obtained as a result, you may prepare the solution constituent which makes 1 of this invention, and 3-dioxolane a main solvent by any technique. The technique of solubility of melting this resin is high, warming a solvent generally, and it is desirable from a solution being obtained for a short time. In this case, as temperature of a solvent, 40-60 degrees C is suitable.

[0044] Moreover, in order to obtain the solution constituent which contains water and/or alcohol a little, the water and/or alcohol of the specified quantity may be added in the solution made to melt a polyarylate system resin in a solvent beforehand, and it may be made to melt a polyarylate system resin in the solvent system containing the water and/or alcohol of the specified quantity. As merely stated also in advance, since water and alcohol are poor solvents and they have the possibility of the dope nebula by precipitation of a polymer by the former technique, its method of melting a polymer in the latter solvent system is desirable.

[0045] according to this invention -- the concentration of a solution constituent (dope) -- such polyarylate system resin 10 weight section -- receiving -- the amount of solvents -- 15 - 90 weight section -- it is 20 - 50 weight section preferably. If the amount of solvents exceeds 90 weight section, although it is satisfactory, since the effective concentration of such a polyarylate system resin is low, when a film is produced by the solution casting method using about [ not being desirable ] and this solution constituent, since solution viscosity is low, surface smooth nature is spoiled that external turbulence tends to occur, and it is not desirable [ the stability of a solution ]. Conversely, it is hard to obtain the dope with the amount stable in under 15 weight section of solvents. Such concentration mainly takes the stability of a dope, and solution viscosity into consideration, and is determined.

[0046] When insoluble matter, such as an impurity and a microcrystal, and suspended matter are in the prepared dope, or when a haze is accepted in a dope, you have to remove these by processing of filtration etc. The store stability of the dope [ itself ] made get worse the optical property of the film which produced the film when such processing was not carried out and prepared may be reduced. It is one to a melting extrusion process of advantages for the filtration process of a dope to be indispensable and to remove a very small impurity etc. by the solution casting method, generally, at this time.

[0047] the dope of this invention -- warming -- saving in the status is desirable from the point of a solution stability 30-76 degrees C is 40-70 degrees C more preferably. When storage temperature is lower than 30 degrees C, the white blush mark of the dope by

precipitation of a polymer may happen early, and when higher than 76 degrees C, there is a possibility that 1 and 3-dioxolane which is a solvent may boil.

[0048] After casting the solution constituent (dope) which melted and obtained the polyarylate system resin to the solvent which makes 1 and 3-dioxolane a subject in this invention on a support substrate, a film is obtained by heating and evaporating a solvent. Generally a industrial continuity film production process consists of 3 of a flow casting process, a predrying process, and a post-xeransis process processes. A flow casting process is a process which casts a dope flat and smooth, a predrying process is a process which carries out the vaporization elimination of most solvents from the cast dope, and a post-xeransis process is a process which removes the remaining solvent.

[0049] At a flow casting process (1), the technique by the doctor blade, the technique by the reverse roll coater, the technique of extruding from a die, etc. are used. The technique of extruding a dope from a die continuously to the support substrate of the shape of the shape of a belt and a drum industrially is the most common. Although there is especially no limitation as a support substrate used, plastics films, such as metal substrates, such as a glass substrate, stainless steel, and a ferrotype, and a polyethylene terephthalate, etc. are used. However, most generally the metal substrate which carried out mirror-plane finishing of the front face for obtaining industrially the homogeneous film used as the chief aim of this invention which was highly excellent in the optical isotropy is used. As for the enhancement in the detachability of the flow casting film by adding the water and/or the low-grade fatty alcohol in this invention, an effect accepts by such metal substrate.

[0050] Solution viscosity is a very important factor in generally producing a transparent and smooth film from a dope. Although it depends for solution viscosity on the modality of the concentration of a resin, molecular weight, and solvent, 300-50,000cps of the viscosity of the solution constituent of this invention is 700-30,000cps preferably. If solution viscosity exceeds 50,000cps, in order that the fluidity of a solution may fall, a smooth film may not be obtained and it is not desirable. Moreover, in less than 300cps, a fluidity is too high, and that it is hard to breathe out a solution uniformly, it becomes, or is easy to produce turbulence of a front face for external turbulence from the T die usually used for the cast, and a homogeneous and smooth film is not obtained.

[0051] Although the temperature at the time of flow casting of the above-mentioned solution constituent is based on the solvent to use, generally 10-60 degrees C is preferably performed in 15-50 degrees C. In order to obtain the film which was excellent in smooth nature, the solution extruded from the die needs to carry out flow casting and smoothing on a support substrate. In this case, it is not desirable in order that surface xeransis and solidification may occur before becoming smooth, if flow casting temperature is too high. Moreover, it is not desirable in order to cool a flow casting solution, and for viscosity to rise and to dew [ that smooth nature is hard to be obtained or ], if temperature is too low.

[0052] It is possible to carry out smoothing (the leveling effect) of the front-face nature of a film highly by suppressing a certain amount of time xeransis, and securing the fluidity of a dope, before moving from a flow casting process to a predrying process. At low boiling point volatile solvents, such as chloroform in this case, for example, a dichloromethane, vaporization of a solvent happens remarkably also in ordinary temperature. Therefore, the inclination that surface xeransis occurs at the same time the turbulence accompanied by vaporization occurs, and the so-called \*\*\*\* phenomenon

occurs is strong. 1 and 3-dioxolane used for this invention to it is desirable to film production of which such a phenomenon seldom occurs since it is the moderate boiling point and a volatility, and smooth nature is required highly.

[0053] In a predrying process, it is necessary to carry out the vaporization elimination of most solvents from the dope cast as much as possible for a short time on the support substrate. However, if rapid vaporization happens, in order to receive deformation by foaming, you should choose xeransis conditions carefully. In this invention, it is desirable to start xeransis from the lowest boiling point of the solvent to use and the domain which makes an upper limit suitably the (boiling point -5) \*\*. Then, it is advantageous to gather xeransis luminous efficacy by carrying out a temperature up. As for the upper limit of the temperature in the culmination in this process, 120-degree C 100 degrees C are adopted preferably. It is not desirable, in order that a foaming may arise, if it is made an elevated temperature more than it, since it is contained also 25% of the weight at this process when there are many remains solvents. Moreover, you may send a wind if needed. In this case, generally the domain of 15m/second or less is used preferably the wind speed of 20m/second or less. Since a smooth side will not be acquired for the turbulence of a wind if it is exceeded, it is not desirable. A wind speed can be increased gradually or continuously and is desirable rather. It is good even when it is calm in order to avoid the turbulence of a wind in an early phase.

[0054] At this predrying process, a film is on a substrate and exfoliates from a substrate at the last of this process. If there are many amounts of remains solvents in that case, since a film is soft, deformation will occur, and if there are few remains solvents, since the adhesion with a support substrate becomes high and a detachability becomes bad, stress distortion, a sublation blemish, and a sublation source will also produce the film cast from the dope which added water and alcohol. Therefore, the amount of remains solvents is an important factor, and 7 - 20% of the weight of a domain is chosen still suitably suitably the 5 - 25 % of the weight of the amounts of remains solvents.

[0055] In a post-xeransis process, it is necessary to dry further the film which exfoliated from the substrate and to carry out the amount of remains solvents to 0.5 or less % of the weight still preferably 1 or less % of the weight preferably 3 or less % of the weight. When deformation will happen with time if there are many remains solvents, or heat is applied at a post-processing process, it is for a dimensional change and the so-called thermal contraction to start. Generally, although the technique of drying while a post-xeransis process conveys a film by the pin tenter method or the roll overhang method industrially is taken, by such technique, it is in the middle of xeransis, and various force is applied to a film. Therefore, LCD intended use etc. must choose drying temperature from the domain which deformation of a film does not produce in film production of the film with which advanced homogeneity is searched for optically. the time of generally setting the glass transition temperature of the polyarylate system resin to use to  $T_g$  (\*\*) - the domain of  $-(T_g-100 \text{ degree C})$   $T_g$  -- the domain of  $-(T_g-80 \text{ degree C})$   $(T_g-10 \text{ degree C})$  is chosen preferably Since a rate of drying will become remarkably slow if lower [ if  $T_g$  is exceeded, heat deformation of a film will tend to happen, and ] than  $(T_g-100 \text{ degree C})$ , it is not desirable. It comes to seldom occur as the remains solvent of heat deformation decreases. Therefore, this thing for which the technique of carrying out a temperature up latter-part story-wise or continuously is taken at low temperature in early stages by within the limits is desirable.

[0056] We controlled the xeransis process after this still more strictly than the above,

and found out the technique of obtaining the film with the very high optical isotropy continuously. The glass transition point of a polyarylate system film is greatly dependent on the amount of remains solvents, and falls notably with the increase in the amount of remains solvents so that it may prove in the example ( drawing 1 ) of reference mentioned later. The elastic modulus of a film decreases sharply and a film is [ become ] easy to deform at temperature remarkably more than the glass transition point. In consideration of the glass transition point of the film containing a solvent, it is necessary to control the drying temperature in this process strictly especially from such a viewpoint.

[0057] In this invention, it is in the status which can be contracted crosswise, i.e., the atony status, of a film, and is the following formula (I) about xeransis.

[0058]

[Equation 2]

$Tg' - 50 < T < Tg' \dots (I)$

[, however  $Tg'$  (\*\*) are the glass transition points of the polyarylate system film containing a remains solvent, and this temperature rises with a decrement of the amount of remains solvents as xeransis progresses.] It carries out by doubling with transition of the  $Tg'$ , carrying out a temperature up continuously or gradually, and drying in the domain of \*\*\*\*\* (T). T is xeransis ambient temperature here.

[0059] By the DSC (Differential ScanningCalorimetry) method,  $Tg'$  here encloses a sample in a sealing cell, and defines it as the falling temperature when measuring by 20 degrees C of programming rates, and min.

[0060] A remains solvent decreases and goes by the process which a film is conveyed and goes, and  $Tg'$  goes up and goes by the post-xeransis process in connection with it. Therefore, in order to dry efficiently, without producing distortion of a film at this process, it is advantageous to double and to carry out a temperature up to  $Tg'$ . Temperature is  $Tg'$ . - It becomes [ drying efficiently at less than 50 degrees C ] impossible and is not desirable. Conversely, it is not desirable, in order that distortion may arise, if  $Tg'$  is exceeded. Moreover, although the temperature up of the temperature may be carried out continuously, the technique of dividing into four to 7 phase preferably, and carrying out a temperature up gradually according to the  $Tg'$  is preferably adopted three to 10 phase in facility.

[0061] Such drying temperature is [0062] still preferably.

[Equation 3]  $Tg' - It is 30 < T < Tg'$ .

[0063] In a xeransis process, you may ventilate like a predrying process after this. Moreover, although especially limitation does not have a film bearer rate, generally it is preferably carried out in the 1-10m domain for /by 0.5-15m/.

[0064] Next, the film drying method in the inert gas ambient atmosphere is described.

[0065] Although a xeransis process has a predrying process and a post-xeransis process and both are usually performed in the air ambient atmosphere as stated previously, it is desirable to dry the solvent used for the dope creation in the predrying process at least in high concentration \*\*\*\* inert gas from the field of safety.

[0066] As inert gas which constitutes the above-mentioned inert gas ambient atmosphere, the nonflammable gas of non-oxidizing qualities, such as nitrogen gas, argon gas, gaseous helium, and carbon dioxide gas, is mentioned. Among those, consideration of economical efficiency uses nitrogen gas and carbon dioxide gas most suitably.

[0067] The oxygen density contained in the above-mentioned inert gas is below 5 capacity % still preferably below 8 capacity % more preferably below 10 capacity %. The possibility of an explosion becomes high and is not desirable when an oxygen density is higher than 10 capacity %. That an oxygen density should just satisfy the above-mentioned conditions, there is no technical lower limit and it is suitably determined in consideration of economical efficiency.

[0068] Moreover, the above-mentioned inert gas ambient atmosphere has it, when containing more preferably the steamy concentration of 1 contained in the above-mentioned dope and the solvent which makes 3-dioxolane a principal component more than 5 capacity % more than 3 capacity % takes the recovery luminous efficacy of a solvent into consideration. [ desirable ] Although especially limitation does not have upper limit concentration, below 50 capacity % of the saturated steam concentration in drying temperature is desirable. It is not desirable at more than it in order for a rate of drying to fall.

[0069] By leading to the condenser which cooled the inert gas containing the solvent steam of such concentration, and collecting these solvents in the inert gas ambient atmosphere, 1 and 3-dioxolane which is easy to oxidize is stably recoverable.

[0070] It is possible to collect solvents from the high concentration ambient atmosphere by connecting the sources of inert gas, such as nitrogen which attached flow-regulation equipment in the air induction of a usual dryer, in operation of this invention, and connecting cooling condensing plant to an exhaust port. About such equipment, it is already fixed technically (refer to JP,55-36389,B and JP,59-21656,B).

[0071] Moreover, since most solvents are removed at a predrying process, it is not necessary to necessarily carry out in the inert gas ambient atmosphere, and you may carry out in air at a post-xeransis process. however, even if it performs a post-xeransis process in the inert gas ambient atmosphere, the solvent concentration within the ambient atmosphere has the lower good one -- obvious -- it is .

[0072] Like, by xeransis in the inert gas ambient atmosphere, since [ which was described above ] there is no concern of the explosion limit, a solvent can be dried in the high concentration \*\*\*\* ambient atmosphere, and solvents can be collected by the mere condensing method. Since it must dry in the low concentration solvent ambient atmosphere below the explosion limit and only technique, such as an adsorption process and a gas absorption operation, can be applied in the air ambient atmosphere to it, disadvantage economical from recovery of a solvent and the point of refining must have been escaped. Moreover, in order that air oxidation of 1 and 3-dioxolane which is a solvent may not happen in xeransis in the inert gas ambient atmosphere, refining of a peroxide is suppressed and it is desirable. Moreover, although it was believed the more that xeransis advanced efficiently the more the concentration of a solvent steam was low, when it usually included to the total xeransis which xeransis advanced to what should be surprised smoothly, and was included in it to the post-xeransis process also in the ambient atmosphere of high solvent concentration in this invention, it turns out that it can dry at the speed which is not inferior to the case in the low solvent concentration ambient atmosphere in the inside of air. In the high solvent concentration inert gas ambient atmosphere, this is presumed for a diffusion of the solvent in a film to advance smoothly in a subsequent xeransis process, in order that surface xeransis may be suppressed in an initial stage and a coat layer (skin) may not form in a film front face.

[0073] As a means in the aforementioned xeransis process to dry, hot blast heating, an

electric heating, infrared heating, etc. are used. Microwave heating is also found out in addition to it. It is based on the principle of microwave heating shaking the dipole contained in the heated field by microwave. Therefore, the size and molecule of the dipole moment follow in footsteps of the period of microwave, and the absorption efficiency of microwave exercises, and is dependent on easy. Water is typical matter with which it is satisfied of the both, and is used for xeransis of the product which is put in practical use as the so-called microwave oven and contains water also industrially. However, not necessarily effective in a common organic substance. For example, the dipole moment is negated by the molecule in symmetrical structure, and it is deficient in the effect of microwave so that the dry ice which is a carbon dioxide cannot heat at all in a microwave oven. It is based on the dipole in which 1 the solvent is [ 1 ] effective, and 3-dioxolane have in a molecule two oxygen atoms which are electronegative atoms in this invention, and the two oxygen atom participates since the molecular structure is unsymmetrical not negating each other. Although 1 and 4 \*\*\*\*\*s which are the cyclic ether system solvent same incidentally have two oxygen atoms, it is not suitable for microwave heating with the symmetric property of the structure.

[0074] As for the frequency of the microwave heating equipment used in this invention, it is ideally good to choose the frequency for which the molecule of both 1 and 3-dioxolane and polyarylate system resin tends to exercise. However, generally by the constraint by Wireless Telegraph Law, or the constraint of the microwave electron tube, the heating apparatus with a frequency of 2,450MHz is common. However, if interference is not done to other communications.etc., no less than 915MHz can be used. In this invention, from such a situation, it reaches the frequency of 2,450MHz and 915MHz is used suitably. In this invention, microwave heating may be used for all of predryings and post-xeransis processes, and may be used for the part. Moreover, you may use together with hot blast heating, an electric heating, infrared heating, etc. Moreover, you may dry by the continuous method (conveyer oven method), and may dry with a batch method. A microwave intensity takes into consideration a foaming of a film, an orange peel, flapping, etc., and is chosen.

[0075] The domain of 10-300 micrometers of the thickness of the film obtained by this invention is 50-200 micrometers preferably. The thickness of 50-200 micrometers is found on the plastic plate and the original fabric film for phase contrast films which constitute especially a LCD, and it is used for them. It is difficult to remove a remains solvent, if thicker than this, and if thinner than this, it is difficult to suppress thickness spots.

[0076] Thickness spots affect [ remarkable ] an optical property. The thickness spots in this case correspond to the fine irregularity based on a surface dry area, and define it as the difference of the highest culmen at the time of \*\*\*\*\*ing the arbitrary locations of a film 1cm here, and the minimum bottom of thread. Although especially a measuring method is not limited, generally a tracer method is used. The thickness spots of the film obtained in this invention are 0.1 - 1.0% of mean thicknesss, and are 0.2 - 0.8% preferably.

[0077] In this way, according to this invention, it excels in the permeability of the light in the wavelength of 550nm, and a transparent film is got by the parvus optical target of the Hayes value. Moreover, front-face nature is good and is a film also with very few amounts of remains solvents with small and thickness spots. Furthermore, the phase contrast within a film side and the variation of a lagging axis (orientation where a



refractive index serves as the maximum in a film side) are small, and can manufacture a homogeneous isotropic film highly optically.

[0078] The uniaxial stretching of the optical-isotropy film obtained by this invention can be carried out, and it can be used.

[0079]

[Effect of the Invention] According to this invention, by using 1 and 3-dioxolane which is a non-halogen system solvent without fear of environmental pollution as a main solvent, it excels in front-face nature, transparency, and optical homogeneity, and the polyarylate system film with few amounts of remains solvents can be obtained by the solution casting method. Moreover, by carrying out little inclusion of water or the lower alcohol into a solvent, the detachability from a support substrate improves and it is effective in continuity film production. Such a film is effective in the film for photologies used for a LCD etc. especially the phase contrast film, the plastic plate, etc.

[0080]

[Example] this invention is explained in full detail according to an example below. However, this invention is not limited to this. In addition, the parameter performed in the example was measured by the following technique.

[0081] Solution Viscosity: The Brookfield viscometerBH type by Tokyo Keiki Co., Ltd. was used, and it measured at 30 degrees C.

Glass-transition-temperature: Product made from TAINstruments 2920 type DSC was used and the programming rate was measured by part for 20 degrees-C/.

Film Thickness: The sensing-pin formula thickness gage by ANRITSU CORP. was used.

Light-transmission: The ultraviolet [ by Shimadzu Corp. ] visible spectroscope (UV-240) was used.

Hayes value: -- automatic [ made from Japanese \*\*\*\* Industry ] digital hazemeter UDH-20D was used

Phase contrast and lagging-axis:automatic birefringence meter KOBURA-21ADH (product made from KS Systems) were used.

It heated at 200 degrees C in the determination:nitrogen ambient atmosphere of a remains solvent for 16 hours, and asked by the gravimetry before and behind it.

Determination of a determination:peroxide of a peroxide was performed by the titrimetric method.

Molecular-weight: GPC by TOSOH CORP. and HLC8020 type were used, and the number average molecular weight of a polystyrene conversion was calculated.

[0082] X in the [example 1] aforementioned formula (II) was 2 and 2-propylene machine, R1-R4 were methyl groups, the polyarylate resin [number-average-molecular-weight =37,000 (polystyrene conversion), glass-transition-point =245 degree C] which consists of a repeat unit whose Ar is p-phenylene group was melted, agitating at 50 degrees C to 1 and 3-dioxolane, and the transparent solution of 20 % of the weight of concentration was prepared. The solution viscosity in 30 degrees C of this solution was  $4.5 \times 10^3$  cps. Neither viscosity change nor nebula was also seen, but, as for such a solution, the stability was good. After filtering this solution using the VCF of 5 micrometers of apertures, it cast on the ferrotype substrate using the doctor blade. After carrying out in 3 minutes at 40 degrees C and carrying out the stoving for 7 minutes at 100 degrees C for 7 minutes by 65 degrees C after flow casting, the film was exfoliated from the

substrate. The amount of remains solvents of the film in this status was 14.7 % of the weight. The ends of such a film were fixed loosely, further, for 10 minutes was performed at 140 degrees C, xeransis was performed for 60 minutes at 180 degrees C in the oven, and the xeransis film was obtained. A foaming, an orange peel, and a flapping phenomenon do not accept, but the obtained film excelled [ phenomenon ] in front-face nature. Thickness was 100 micrometers, thickness spots were 0.76 micrometers, and it was a homogeneous high film. The amount of remains solvents was 0.2 % of the weight, and was a minute amount very much. Moreover, the light transmission in the wavelength of 550nm was 90.2%, the Hayes value was 0.3%, and it was optically transparent. Furthermore, since the force was hardly applied to this film in xeransis after exfoliating a film from a substrate, the optical isotropy and homogeneity were high, and the phase contrast in the wavelength of 590nm was 10nm or less, and also had little variation within a film. Moreover, the variation in a lagging axis (orientation where a refractive index serves as the maximum in a film side) was also \*\*10 degrees C or less.

[0083] X in the aforementioned formula (II) as a [example 2] polyarylate system resin 2 and 2-propylene machine, Ar p-phenylene group and m-phenylene group (mole fraction 1:1), R1-R4 are hydrogen machines. Y in the aforementioned formula (V) 2 and 2-propylene machine, Polyester carbonate [number-average-molecular-weight =26,000 whose proportion of the repeat unit as which R5-R8 consist of a repeat unit which is a hydrogen machine, and they are expressed in the aforementioned formula (II) and (V) is 64/36 (polystyrene conversion), It melted, agitating at 50 degrees C to 1 and 3-dioxolane using glass-transition-point =184 degree-C], and the transparent solution of 23 % of the weight of concentration was prepared. The solution viscosity in 30 degrees C of this solution was  $4.0 \times 10^3$  cps. Neither viscosity change nor nebula was also seen, but, as for such a solution, the stability was good. After filtering this solution using the VCF of 5 micrometers of apertures, it cast on the ferrotype substrate using the doctor blade. After carrying out in 3 minutes at 40 degrees C and carrying out the stoving for 7 minutes at 100 degrees C for 7 minutes by 65 degrees C after flow casting, the film was exfoliated from the substrate. The amount of remains solvents of the film in this status was 14.2 % of the weight. The ends of such a film were fixed loosely, further, for 10 minutes was performed at 130 degrees C, xeransis was performed for 60 minutes at 160 degrees C in the oven, and the xeransis film was obtained. The obtained film was not accepted for the foaming, the orange peel, and the flapping phenomenon, but front-face nature was good. Thickness was 103 micrometers, thickness spots were 0.68 micrometers, and it was a homogeneous high film. The amount of remains solvents was 0.3 % of the weight, and was a minute amount very much. Moreover, the light transmission in the wavelength of 550nm was 90.7%, the Hayes value was 0.4%, and it was optically transparent. since [ furthermore, ] the force is hardly applied to the film in xeransis after exfoliating a film from a substrate – optical-isotropy and homogeneity this \*\* – it was high, and the phase contrast in the wavelength of 590nm was 10nm or less, and also had little variation within a film Moreover, the variation in a lagging axis was also \*\*10 degrees C or less.

[0084] In the [example 1 of comparison] example 2, although the tetrahydrofuran was used instead of 1 and 3-dioxolane and the solution was prepared, it was the dope in which transparency is inferior and which became cloudy a little. Although saved at the temperature of 30 degrees C within the hermetically sealed enclosure, the dope has

been completely milked after a day.

[0085] As a [example 3] bisphenol, the polymerization of the polymer was carried out by the interfacial-polycondensation method, using terephthalic-acid chloride and isophthalic-acid chloride (mole fraction 5:5) as screw (4-hydroxy-3-methylphenyl) sulfide and 1, and 1-screw (4-hydroxyphenyl) cyclohexane (mole fraction 8:2) and a dicarboxylic-acid component [number-average-molecular-weight =51,000 (polystyrene conversion), glass-transition-point =166 degree C]. It melted, agitating this at 50 degrees C to 1 and 3-dioxolane, and the transparent solution of 23 % of the weight of concentration was obtained. The solution viscosity in 30 degrees C of this solution was  $3.5 \times 10^3$  cps. Neither viscosity change nor nebula was also seen, but, as for such a solution, the stability was good. After filtering this solution using the VCF of 5 micrometers of apertures, it cast on the ferrotype substrate using the doctor blade. After carrying out in 3 minutes at 40 degrees C and carrying out the stoving for 7 minutes at 100 degrees C for 7 minutes by 65 degrees C after flow casting, the film was exfoliated from the substrate. The amount of remains solvents of the film in this status was 14.1 % of the weight. The ends of such a film were fixed loosely, further, for 10 minutes was performed at 120 degrees C, xeraxis was performed for 60 minutes at 155 degrees C in the oven, and the xeraxis film was obtained. The obtained film was not accepted for the foaming, the orange peel, and the flapping phenomenon, but front-face nature was good. Thickness was 100 micrometers, thickness spots were 0.53 micrometers, and it was a homogeneous high film. The amount of remains solvents was 0.3 % of the weight, and was a minute amount very much. Moreover, the light transmission in the wavelength of 550nm was 90.0%, the Hayes value was 1.5%, and it was optically transparent. Furthermore, since the force was hardly applied to the film by the xeraxis after sublation from the substrate in the film, the optical isotropy and homogeneity were high, and the phase contrast in the wavelength of 590nm was 10nm or less, and also had little variation within a film. Moreover, the variation in a lagging axis was also  $\pm 10$  degrees C or less.

[0086] [Example 4] water is set for the bisphenol component in the aforementioned formula (II) at 1 and 3-dioxolane included 3% of the weight. That R1-whose R4 X is 2 and 2-propylene machine and are hydrogen machines 60 mol %, That R1-whose R4 X is a methylene group and are methyl groups is 40 mol %. Copolymerization polyarylate resin [number-average-molecular-weight =36,000 which consists of a repeat unit whose Ar are p-phenylene group and m-phenylene group (mole fraction 7:3) (polystyrene conversion), It melted, agitating glass-transition-point =211 degree-C] at 50 degrees C, and the transparent solution of 20 % of the weight of concentration was obtained. The solution viscosity in 30 degrees C of this solution was  $5.2 \times 10^3$  cps. As for such a solution, nebula etc. did not happen, but the stability was high. After filtering this solution using the VCF of 5 micrometers of apertures, it cast on the ferrotype substrate using the doctor blade. This substrate fully washes and dries a new ferrotype plate. After carrying out in 3 minutes at 40 degrees C and carrying out the stoving for 7 minutes at 100 degrees C for 7 minutes by 65 degrees C after flow casting, the film was exfoliated from the substrate. A detachability is very good and the sublation blemish, the sublation source, etc. were not seen on a film front face. Moreover, the white blush mark of a film did not accept but its transparency was high. In addition, the amount of remains solvents in the film in this sublation time was 15.7%, and the thickness was 108 micrometers. This operation was repeated using the same substrate. In this case,

although repeated 6 more times, all were good [ the detachability ], without changing. A result is shown in Table 1.

[0087] It melted, agitating the copolymerization polyarylate resin which used [example 5] ethanol for 1 included 3% of the weight and 3-dioxolane in the example 4 at 50 degrees C, and the transparent solution of 20 % of the weight of concentration was obtained. The solution viscosity in 30 degrees C of this solution was  $3.5 \times 10^3$  cps. As for such a solution, nebula etc. did not happen, but the stability was high. Although it cast on the ferrotype substrate like the example 4, and it dried and the detachability was investigated, it had repeated 7 times and the detachability's gap was also good. A result is shown in Table 1.

[0088] Although it was made to melt, agitating the copolymerization polyarylate resin 10 weight section which used [example 2 of comparison] ethanol in the example 4 to the 1 and 3-dioxolane solvent 40 weight section included 12% of the weight at 50 degrees C, only the dope with which solubility became cloudy bad was obtained. A result is shown in Table 2.

[0089] A [example 6] isopropanol to 1 and 3-dioxolane included 2% of the weight X in the aforementioned formula (II) is 3, 3, and 5-trimethyl. -1 and 1-cyclo hexylene machine, Ar p-phenylene group and m-phenylene group (mole fraction 7:3), It melted, while R1-R4 agitated the polyarylate resin [number-average-molecular-weight =42,000 (polystyrene conversion), glass-transition-point =278 degree C] which consists of a repeat unit which is a hydrogen machine at 50 degrees C, and the transparent solution of 20 % of the weight of concentration was prepared. The solution viscosity in 30 degrees C of this solution was  $7.5 \times 10^3$  cps. As for such a solution, nebula etc. did not happen, but the stability was high. Although it cast on the ferrotype substrate like the example 4, and it dried and the detachability was investigated, it had repeated 7 times and the detachability's gap was also good. A result is shown in Table 1.

[0090] The result of the examples 4-6 and the example 2 of a comparison is collected into Table 1 above. The detachability from the support substrate of a flow casting film can be kept good by adding a proper quantity of water, ethanol, and an isopropanol.

[0091]

[Table 1]

	ポリマー	溶媒／水またはアルコール 組成（重量比）	剥離回数	備考
実施例 4	A	ジメチルソラン/水 =97/3	> 7	
5	A	ジメチルソラン/エタノール =98/2	> 7	
6	B	ジメチルソラン/イソプロパノール =98/2	> 7	
比較例 2	A	ジメチルソラン/エタノール =88/12	実施せず	溶液白濁

[0092] A: The polyarylate resin used in the copolymerization polyarylate resin B: example 6 used in the examples 4 and 5 [0093] The dope used in the [example 7] examples 4 and 5 was saved at 50 degrees C within the hermetically sealed enclosure, and the aging of solution viscosity was investigated. A result is shown in Table 2. With the solution of a polyarylate, it is [ almost / in solution viscosity / no change ] and was stable so that clearly from Table 2.

[0094]

[Table 2]

	ポリマー	溶媒組成 (重量比)	溶液粘度 (cps、30℃)	
			ト-7°調製直後	3日後
実施例 7	A	ジ・オキソラン/水 =97/3	5, 200	5, 400
	A	ジ・オキソラン/エタノール =97/3	3, 500	3, 600

[0095] A: The copolymerization polyarylate resin used in the examples 4 and 5 [0096] The film of 100 micrometers of thickness with which the amount of remains solvents is different was produced by changing xerensis conditions using 1 of the polyarylate resin prepared in the [example 1 of reference] example 1, and 3-dioxolane solution. The glass transition point (Tg') of such a film is shown in drawing 1 (A). It fell remarkably as the amount of Tg' of remains solvents increased so that clearly from drawing.

[0097] The copolymerization polyarylate resin used in the [example 2 of reference] example 4 was melted, agitating at 50 degrees C to 1 and 3-dioxolane, and the transparent solution of 20 % of the weight of concentration was obtained. The solution viscosity in 30 degrees C of this solution was 4.8x103cps. The film of 100 micrometers of thickness with which the amount of remains solvents is different was produced by changing xerensis conditions using this solution. The glass transition point (Tg') of such a film is shown in drawing 1 (B). It fell remarkably as the amount of Tg' of remains solvents increased so that clearly from drawing.

[0098] Continuity film production was performed using 20 % of the weight 1 of the polyarylate resin used in the example 1 of [example 8] reference, and 3-dioxolane solution. Casting equipment extruded the dope from the die to the belt through the filtration process, and adopted the method connected to the predrying kiln at which it \*\*\*\*ed the belt in four phases. A belt consists of a metal substrate which carried out mirror-plane finishing of the front face, and the length is 18m. Moreover, the back drying furnace adopted the kiln of the roll overhang method which it \*\*\*\*ed in 6 rooms. This length is 120m. 1m a part for /and flow casting film width of face were set as 50cm for the bearer rate of a belt. After casting using this equipment, the temperature up of the temperature of predrying kiln was gradually carried out to 40 degrees C (calm), 65 degrees C (wind speed of 1m/second), and 90 degrees C (wind speed of 5m/second),

finally it was made into 40 degrees C, and it cooled. And the amount of remains solvents made it the film with the independence nature which is 13 % of the weight. A belt to the film was exfoliated in this phase, and it sent to the back drying furnace. In the status which can be contracted crosswise in a back drying furnace, temperature is responded to the amount of remains solvents, therefore Tg', and it is 95 degrees C (the 13 % of the weight of the amounts of remains solvents). Tg'=108 degree C, 115 degrees C (the 11 % of the weight of the amounts of remains solvents, Tg'=123 degree C), The temperature up of the 200 degrees C (the 1 % of the weight of the amounts of remains solvents, Tg'=229 degree C) was carried out gradually, and 185 degrees C (the 2 % of the weight of the amounts of remains solvents, Tg'=214 degree C) of 160 degrees C (the 4 % of the weight of the amounts of remains solvents, Tg'=188 degree C) of 140 degrees C (the 8 % of the weight of the amounts of remains solvents, Tg'=147 degree C) of xeransis films were obtained. The film obtained in this way did not have a foaming, an orange peel, and a flapping phenomenon, and its front-face nature was good. Thickness was 99 micrometers, thickness spots were 0.56 micrometers, and it was a film with very high homogeneity. The amount of remains solvents was 0.05 % of the weight, and was a minute amount very much. Moreover, the light transmission in the wavelength of 550nm was 90.1%, the Hayes value was 0.3%, and it was optically transparent. The phase contrast in the wavelength of 590nm was 10nm or less, and also had little variation within a film. Moreover, the variation in a lagging axis was also \*\*10 degrees or less, and, also optically, was a homogeneous film.

[0099] By the 1st of a back drying furnace, - the three-stage, 125 degrees C was taken after exfoliating the film produced like [ a [example 9] film sublation phase ] the example 8, it was taken 180 degrees C in the 4-6th phases, and post-xeransis was performed. The amount of remains solvents of the obtained film was 0.1 % of the weight. Moreover, the light transmission in the wavelength of 550nm was 90.2%, the Hayes value was 0.3%, and it was optically transparent. When the phase contrast in the wavelength of 590nm was searched for, it was 35\*\*10nm, and the variation in a lagging axis was \*\*30 degrees.

[0100] Continuity film production was performed using 20 % of the weight 1 of the copolymerization polyarylate resin used in the example 2 of [example 10] reference, and 3-dioxolane solution. The same thing as what was used in the example 8 was used for casting equipment and the drying furnace. 1m a part for /and flow casting film width of face were set as 50cm for the bearer rate of a belt. After casting using this equipment, the temperature up of the temperature of predrying kiln was gradually carried out to 40 degrees C (calm), 65 degrees C (wind speed of 0.5m/second), and 90 degrees C (wind speed of 5m/second), finally it was made into 40 degrees C, and it cooled. And the amount of remains solvents made it the film with the independence nature which is 12 % of the weight. A belt to the film was exfoliated in this phase, and it sent to the back drying furnace. The temperature of a back drying furnace is responded to the amount of remains solvents, therefore Tg', and it is 87 degrees C (the 12 % of the weight of the amounts of remains solvents). Tg'=90 degree C, 92 degrees C (the 11 % of the weight of the amounts of remains solvents, Tg'=97 degree C), The temperature up was carried out to 100 degrees C (the 9 % of the weight of the amounts of remains solvents, Tg'=110 degree C), 123 degrees C (the 7 % of the weight of the amounts of remains solvents, Tg'=128 degree C), 160 degrees C (the 3 % of the weight of the amounts of remains solvents, Tg'=170 degree C), and 185 degrees C (the 1 % of the weight of the

amounts of remains solvents,  $T_g=196$  degree C), and the xeransis film was obtained. The film obtained in this way did not have a foaming, an orange peel, and a flapping phenomenon, and its front-face nature was good. Thickness was 100 micrometers, thickness spots were 0.72 micrometers, and it was a film with very high homogeneity. The amount of remains solvents was 0.2 % of the weight, and was a minute amount very much. Moreover, the light transmission in the wavelength of 550nm was 90.0%, the Hayes-value was 0.2%, and it was optically transparent. The phase contrast in the wavelength of 590nm was 10nm or less, and also had little variation within a film. Moreover, the variation in a lagging axis was also  $\pm 10$  degrees or less, and, also optically, was a homogeneous film.

[0101] By the 1st of a back drying furnace, - the three-stage, 100 degrees C was taken after exfoliating the film produced like [ a [example 11] film sublation phase ] the example 9, it was taken 170 degrees C in the 4-6th phases, and post-xeransis was performed. The amount of remains solvents of the obtained film was 0.3 % of the weight. Moreover, the light transmission in the wavelength of 550nm was 89.7%, the Hayes value was 0.3%, and it was optically transparent. When the phase contrast in the wavelength of 590nm was searched for, it was  $25 \pm 20$ nm, and the variation in a lagging axis was  $\pm 35$  degrees.

[0102] The continuity film production examination was performed using the 20 % of the weight solution of the copolymerization polyarylate resin which was used in the [example 12] example 4 and which makes a solvent 1 which contains water 3% of the weight, and 3-dioxolane. The same thing as what was used in the example 9 was used for casting equipment and the drying furnace. Moreover, xeransis conditions were also made completely the same as that of an example 9, and were performed. The detachability of the flow casting film from a belt is good, and the sublation source and the sublation blemish were not accepted in the obtained film. Moreover, there are not a foaming, an orange peel, and a flapping phenomenon and it excelled in front-face nature. Thickness was 102 micrometers, thickness spots were 0.58 micrometers, and it was a film with very high homogeneity. Most water which the amount of remains solvents is a minute amount very much, and added it with 0.3 % of the weight did not remain. The glass transition point of this film was 207 degrees C, and was almost the same as that of the original resin. Moreover, when the molecular weight of this film was measured by GPC, with number average molecular weight, it is 36,000 and was not changing at all. Therefore, it was confirmed that hydrolysis of a polyarylate has not happened as for the inside of a film production process. The light transmission in the wavelength of 550nm was 89.9%, the Hayes value was 0.3%, and it was optically transparent. The phase contrast in the wavelength of 590nm was 10nm or less, and also had little variation within a film. Moreover, the variation in a lagging axis was also  $\pm 10$  degrees or less, and, also optically, was a homogeneous film. Although this continuity film production examination was performed continuously for 24 hours, the detachability of the flow casting film from a belt is still good in the meantime, and the sublation source and the sublation blemish were not accepted in the obtained film.

[0103] The predrying process until it casts a film into a support substrate using 1, 3-dioxolane solution, and continuity film production equipment and it exfoliates was changed into the technique of drying in the nitrogen gas ambient atmosphere of the copolymerization polyarylate resin used in the [example 13] example 9 included by high concentration for the solvent 20% of the weight, and the continuity film production

examination was performed. 1m a part for /and flow casting film width of face were set as 50cm for the bearer rate of a belt. 12 capacity % inclusion of 1 and 3-dioxolane was done after casting a dope, and in the nitrogen gas ambient atmosphere whose oxygen density is 2 capacity %, the temperature up of the temperature of predrying kiln was gradually carried out to 40 degrees C (calm), 65 degrees C (wind speed of 0.5m/second), and 90 degrees C (wind speed of 5m/second), finally it was made into 40 degrees C, and it cooled. As a result, it is dry to the 13 % of the weight of the amounts of remains solvents, and the film hardly changed with the case of the example 9 which dried in air. A belt to the film was exfoliated in this phase, and it sent to the back drying furnace. It carries out in air, the temperature is responded to the amount of remains solvents, therefore Tg', and a post-xeransis process is 80 degrees C (the 13 % of the weight of the amounts of remains solvents). Tg'=85 degree C, 87 degrees C (the 12 % of the weight of the amounts of remains solvents, Tg'=90 degree C), The temperature up was carried out to 98 degrees C (the 9 or 5 % of the weight of the amounts of remains solvents, Tg'=106 degree C), 123 degrees C (the 7 % of the weight of the amounts of remains solvents, Tg'=128 degree C), 160 degrees C (the 3 % of the weight of the amounts of remains solvents, Tg'=170 degree C), and 185 degrees C (the 1 % of the weight of the amounts of remains solvents, Tg'=196 degree C), and the xeransis film was obtained. The film obtained in this way does not have a foaming, an orange peel, and a flapping phenomenon, and was excellent in front-face nature. Thickness was 100 micrometers, thickness spots were 0.63 micrometers, and it was a film with very high homogeneity. Moreover, the amount of remains solvents was 0.2 % of the weight, and was the same as the amount of remains solvents of the film of the example 9 performed in the low solvent concentration air ambient atmosphere. The glass transition point of a film was 208 degrees C. Moreover, the light transmission in the wavelength of 550nm was 90.1%, the Hayes value was 0.2%, and it was optically transparent. The phase contrast in the wavelength of 590nm was 10nm or less, and also had little variation within a film. Moreover, the variation in a lagging axis was also \*\*10 degrees or less, and, also optically, was a homogeneous film. The physical properties of the film which carried out the predrying process in the nitrogen gas ambient atmosphere as mentioned above were almost the same as that of the film obtained in the example 9.

[0104] Moreover, 1 in the predrying kiln in the nitrogen gas ambient atmosphere and 3-dioxolane were taken out from the exhaust port, the trap was carried out at -70 degrees C, and determination of the amount of peroxides contained in it was carried out.

Consequently, to the amount of peroxides in 1 used and 3-dioxolane having been 100 ppm, the amount of peroxides in recovery 1 and 3-dioxolane is 103 ppm, and the peroxide was hardly generating it during film production.

[0105] As a [example 14] bisphenol, the polymerization of the polymer was carried out by the interfacial-polycondensation method, using terephthalic-acid chloride and isophthalic-acid chloride (mole fraction 5:5) as 1 and 1-screw (4-hydroxy-3-methylphenyl) cyclohexane and a dicarboxylic-acid component [number-average-molecular-weight =34,000 (polystyrene conversion), glass-transition-point =192 degree C]. It melted, agitating this polymer at 50 degrees C to 1 and 3-dioxolane, and the transparent solution of 23 % of the weight of concentration was obtained. The solution viscosity in 30 degrees C of this dope was 5.5x10<sup>3</sup>cps. After filtering this solution using the VCF of 5 micrometers of apertures, it cast on the glass substrate using the doctor blade. Succeedingly, within 2,450MHz microwave heating equipment, it dried by 100W



200W for 3 minutes, and dried for 10 minutes by 500W by 300W for 3 minutes for 7 minutes. Although it exfoliated from the substrate since it became the film which has independence nature by the xeransis by this microwave heating, the amount of remains solvents in this time was 17.1 % of the weight. The ends of such a film were fixed loosely, it performed at 10 minutes and 150 degrees C, 180 degrees C performed xeransis for 60 minutes at 120 more degrees C for 10 minutes, and the xeransis film was obtained. The obtained film was not accepted for the foaming, the orange peel, and the flapping phenomenon, but front-face nature was good. Thickness was 102 micrometers, thickness spots were 0.46 micrometers, and it was a homogeneous high film. The amount of remains solvents was 0.1 % of the weight, and was a minute amount very much. The glass transition point of this film was 191 degrees C, and was almost the same as that of the original resin. Moreover, the light transmission in the wavelength of 550nm was 89.6%, the Hayes value was 0.5%, and it was optically transparent. Furthermore, since the force was hardly applied to the film by the xeransis after sublation from the substrate in the film, the optical isotropy and homogeneity were high, and the phase contrast in the wavelength of 590nm was 10nm or less, and also had little variation within a film. Moreover, the variation in a lagging axis was also \*\*10 degrees C or less.

[0106] 20 % of the weight 1 of the polyarylate resin used in the [example 15] example 1 and 3-dioxolane solution were used, it cast and dried on the ferrotype substrate like the example 1, and the film was exfoliated from the substrate. The amount of remains solvents in the film in this time is 14.7 % of the weight. The ends of a film were fixed loosely and xeransis was succeedingly performed for 60 minutes within the microwave heating equipment of 2,450MHz and 500W. A foaming, an orange peel, flapping, etc. did not accept, but the film after microwave heating xeransis was very homogeneous, and its front-face nature was high. And the amount of remains solvents had become 4% of the weight. Xeransis was performed for this film for 60 minutes at 180 more degrees C, and the xeransis film was obtained. The obtained film was not accepted for the foaming, the orange peel, and the flapping phenomenon, but front-face nature was good. Thickness was 102 micrometers, thickness spots were 0.43 micrometers, and it was a homogeneous high film. The amount of remains solvents was 0.3 % of the weight, and was a minute amount very much. The glass transition point of this film was 241 degrees C, and was almost the same as that of the original resin. Moreover, the light transmission in the wavelength of 550nm was 89.9%, the Hayes value was 0.4%, and it was optically transparent. Furthermore, since the force was hardly applied to the film by the xeransis after sublation from the substrate in the film, the optical isotropy and homogeneity were high, and the phase contrast in the wavelength of 590nm was 10nm or less, and also had little variation within a film. Moreover, the variation in a lagging axis was also \*\*10 degrees C or less. The physical properties of the film which carried out microwave heating xeransis as mentioned above were almost the same as that of the film obtained in the example 1.

[0107] It melted, agitating the polyarylate used in the [example 3 of comparison] example 12 at 50 degrees C to 1 and 4-dioxane, and the transparent solution was obtained. The solution viscosity in 30 degrees C of this solution was  $3.1 \times 10^3$  cps. After filtering this solution using the VCF of 5 micrometers of apertures, it cast on the glass substrate using the doctor blade. Although it dried by 100W 3 minutes and 200W and it dried for 10 minutes by 500W by 300W like the example 12 within 2,450MHz microwave

heating equipment for 3 minutes for 7 minutes succeeding, xeransis is inadequate, there are many amounts of remains solvents, and the film with independence nature was not obtained.

[0108] The polyarylate resin used in the [example 16] example 1 was melted, agitating 1, 4-dioxane, a tetrahydrofuran, or a cyclohexanone at 50 degrees C to 1 and 3-dioxolane contained 10% of the weight, and \*\*\*\*\* of 20 % of the weight of concentration also prepared the transparent solution. The solution viscosity in 30 degrees C of this solution was  $5.3 \times 10^3$ ,  $4.0 \times 10^3$ , and  $5.5 \times 10^3$  cps, respectively. Neither viscosity change nor nebula was also seen, but, as for these solutions, the stability was good. Using these solutions, the film was produced by the same technique as an example 1, and the film with a thickness of 100 micrometers was obtained, respectively. the obtained film -- yes, \*\*\*\* does not accept, either but the foaming, the orange peel, and the flapping phenomenon excelled [ \*\*\*\* ] in front-face nature Thickness spots were 0.58, 0.78, and 0.53 micrometers, respectively, and were homogeneous high films. the amount of remains solvents -- yes, \*\*\*\* was also 0.2 % of the weight, and was a minute amount very much Moreover, the light transmissions in the wavelength of 550nm were 90.2 and 89.9 or 90.0%, respectively, and the Hayes values were 0.3, 0.4, and 0.3%, respectively, and were optically transparent. Furthermore, since the force was hardly applied to the film by the xeransis after sublation from the substrate in the film, every film of the optical isotropy and homogeneity was expensive, and each phase contrast in the wavelength of 590nm was 10nm or less, and also had little variation within a film. Moreover, the variation in a lagging axis and all were \*\*10 degrees C or less.

[0109] It divided and added to 3 times, agitating the polyarylate resin (number average molecular weight 22,000) 23 weight section which consists of a repeat unit whose Ars X in the [example 17] above-mentioned formula (II) is 2 and 2 \*\*\*\*\* pyrene machine, and are p-phenylene group and m-phenylene group (mole fraction 1:1) at 60 degrees C among the 1 and 3-dioxolane 77 weight section. The dope stability at the time of saving at the viscosity of the obtained dope and 60 degrees C is shown in Table 3 of back \*\*. Neither viscosity change nor nebula was also seen, but, as for such a dope, the stability was good.

[0110] After casting this dope on a glass substrate using a doctor blade, it dried at 5 minutes and 40 degrees C by 30 degrees C, and it dried at 100 more degrees C by 80 degrees C for 20 minutes for 20 minutes for 20 minutes, and the film was exfoliated from the substrate. The amount of remains solvents of the film of this status was 12 % of the weight.

[0111] After drying such a film in 150 more degree-C 14 hours, the film was exfoliated from the glass substrate, and a thickness, the amount of remains solvents, all light transmittances, the Hayes value, phase contrast, and the glass transition point were measured and evaluated. As shown in Table 4 of back \*\*, the result had few amounts of remains solvents, and was good. [ of transparency, front-face nature, and homogeneity ]

[0112] [Example 18] number average molecular weight produced the film like the example 17 using the same polyarylate resin as the example 17 which is 30,000, and t

he film was obtained and evaluated. A result is shown in Tables 3 and 4 of back \*\*.

[0113]

[Table 3]

	ドープ粘度(cps)	ドープ保存温度(℃)	安定性
実施例 1 7	3, 5 0 0	6 0	良好
1 8	4, 8 0 0	6 0	良好

[0114]

[Table 4]

	残留物量 (wt%)	外観	Tg (℃)	膜厚 (nm)	全透過率 (%)	ハイズ° (%)	位相差 (nm)
実施例 1 7	0.4	良好	184	105	88.0	0.4	2.45
1 8	0.3	良好	194	95	89.0	0.4	2.06

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-134336

(43)公開日 平成8年(1996)5月28日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/03	L P L			
C 0 7 C 31/08		9155-4H		
C 0 7 D 317/08				
C 0 8 J 5/18	C E Z			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

(21)出願番号	特願平7-83957	(71)出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22)出願日	平成7年(1995)4月10日	(72)発明者	新田 英昭 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人 株式会社東京研究センター内
(31)優先権主張番号	特願平6-217317	(72)発明者	米村 有民 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人 株式会社東京研究センター内
(32)優先日	平6(1994)9月12日	(72)発明者	岩田 薫 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人 株式会社東京研究センター内
(33)優先権主張国	日本(J P)	(74)代理人	弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアリレート系樹脂溶液組成物およびフィルムの製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、光学等方性、均質性に優れ、残留溶媒量の少ないポリアリレート系フィルムを与える溶液組成物、およびそれを用いたアリレート系フィルムの製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 ポリアリレート系樹脂10重量部および主として1, 3-ジオキソラン溶媒15~90重量部とからなる溶液組成物であって、これを支持基板上に流延し、そして溶媒を含む流延フィルムを加熱して溶媒を蒸発させてフィルムを製造する。その際、半乾燥状態のフィルムを支持基板から剥離して加熱乾燥する工程で、幅方向に収縮可能な状態で溶媒を含むポリアリレート系フィルムのガラス転移点(T<sub>g</sub>′)の推移に合わせて特定の温度で熱処理をすることが好ましい。また、上記溶液組成物中に、水および/または低級アルコールを少量含有することにより、基板からの剥離性が向上する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 3-ジオキソランを60重量%以上含有し、ポリアリレート系樹脂を溶解し得る溶媒15～90重量部とポリアリレート系樹脂10重量部とからなることを特徴とするポリアリレート系樹脂溶液組成物。

【請求項2】 1, 3-ジオキソランを60重量%以上含有し、ポリアリレート系樹脂を溶解し得る溶媒 (a)、水もしくは炭素数1～6の直鎖状または分岐鎖状の脂肪族アルコールの少なくともいずれか1種 (b)、およびポリアリレート系樹脂とからなるポリアリレート系樹脂溶液組成物であって、上記溶媒 (a) 15～90重量部に対しポリアリレート系樹脂10重量部を含み、かつ水および炭素数1～6の直鎖状または分岐鎖状の脂肪族アルコールの少なくとも1種 (b) の量が、上記溶媒 (a) と (b) とからなる溶媒系全体の1\*

$$T_g' - 50 < T < T_g'$$

【ただし、 $T_g'$  (°C) は残留溶媒を含むポリアリレート系フィルムのガラス転移点であり、この温度は乾燥が進むにつれ残留溶媒含有量の減少とともに上昇する。】を満足するように $T_g'$ の推移に合わせて連続的にまたは段階的に昇温していく後乾燥工程とで乾燥を実施することを特徴とする請求項3記載のポリアリレート系フィルムの製造方法。

【請求項5】 上記工程 (2) の少なくとも一部を不活性ガス雰囲気中で実施することを特徴とする請求項3記載のポリアリレート系フィルムの製造方法。

【請求項6】 不活性ガス雰囲気が、1, 3-ジオキソランを3容量%以上で含有することを特徴とする請求項5記載のポリアリレート系フィルムの製造方法。

【請求項7】 不活性ガス雰囲気が、酸素を10容量%以下で含む窒素ガスを主成分とすることを特徴とする請求項5記載のポリアリレート系フィルムの製造方法。

【請求項8】 上記工程 (2) の少なくとも一部で、マイクロ波加熱により乾燥を実施することを特徴とする請求項3～5のいずれかに記載のポリアリレート系フィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリアリレート系樹脂の溶液組成物、およびそれから得られるポリアリレート系フィルムの製造方法に関する。さらに詳しくは、環境汚染を引き起こさない非ハロゲン系溶媒からなる溶液組成物（ドープ）であり、表示素子などの光学用途あるいは電気・電子機器用途に有用な、表面性、透明性、光学均質性に優れかつ残留溶媒の少ないポリアリレート系フィルムを与える安定な溶液組成物、およびそれを用いた該フィルムの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、液晶表示装置が消費電力が少なく、かつ画像品質に優れている点から注目を浴び、若し

\*～10重量%であることを特徴とするポリアリレート系樹脂溶液組成物。

【請求項3】 (1) 請求項1または2記載のポリアリレート系樹脂溶液組成物を支持基板上に流延し、そして (2) 溶媒を含む流延フィルムを加熱して溶媒を蒸発させることを特徴とするポリアリレート系フィルムの製造方法。

【請求項4】 上記工程 (2) を、

(i) 溶媒の含有量が5～25重量%になるまで溶媒を蒸発させて自立性のある前乾燥フィルムを形成する前乾燥工程と、

(ii) 支持基板から剥離したのち、前記前乾燥フィルムを幅方向に収縮可能な状態で加熱乾燥し、かつここでの乾燥温度 (°C) が下記式 (I)

【数1】

$$\dots (I)$$

い進歩を遂げている。これらの液晶表示装置においては、偏光板、保護層、位相差板および電極基板などに高分子フィルムが使用されている。その内、高分子電極基板すなわちプラスチック基板は、液晶表示装置の軽薄化のために従来のガラス基板の代わり用いられるもので、透過する偏光を液晶層に正確に伝えるために極めて高い光学等方性と均質性が求められる。さらに透明電極の製膜や配向膜形成など加工時に加わる熱に耐えるだけの耐熱性が求められ、ガラス転移点で150℃以上あることが求められている。かかる観点から無延伸のポリカーボネートフィルム、ポリアリレートフィルムなどが用いられており、特に耐熱性の観点からポリアリレートからなるフィルムが好ましく使われている。

【0003】 一方、位相差フィルムは、STN型液晶表示素子やTN型液晶表示素子において画像の視認性を向上させるために用いられるものであり、液晶層を透過した精円偏光を直線偏光に変換する役割を担っている。これらの素子として主として一軸延伸したポリカーボネートフィルムやポリビニルアルコールフィルムが用いられている。最近更なる画像視認性の向上の要請から、位相差の波長分散性が液晶層のそれと一致した位相差フィルムが求められ、その候補としてポリアリレートフィルムが挙げられている。このポリアリレートは、芳香族基を分子内に含むために分極率が高く、フィルムを一軸延伸して分子配向させることにより光学異方性が得られやすい。そのために位相差フィルムに要求される位相差をわずかな延伸で得られる点が有利であるが、その反面、光学的に均質な配向フィルムを得ることが難しい。かかる配向フィルムを得るためには、未延伸フィルム（原反フィルム）の段階で光学的に高度に等方性を有するフィルムを用いる必要があり、したがって高度な製膜技術が必要である。

【0004】 一般に、ポリアリレートフィルムをはじめとするプラスチックフィルムは溶融押し出し方法、特に

Tダイ法により製膜される。Tダイ法はプラスチックフィルムの製膜方法として広く用いられているが、高粘度の融液を押し出すために高分子鎖が配向しやすく、さらには膜内に応力歪が残るやすいため、光学等方性や均質性が得難い。熔融粘度を下げるには、プラスチックの分子量を下げる、あるいは製膜温度を上げることが必要であるが、分子量を下げるとフィルムの力学特性が低下し、また製膜温度を上げると熱劣化や着色を誘発しやすくなる。また、Tダイから押し出した融液を直接急速冷却するためにTダイによる筋、いわゆるダイラインが発生しやすく高度な表面性を有するフィルムが得難い〔高濃純治、「電極基板フィルムの最近の開発動向」、高分子学会 高分子エレクトロニクス研究会要旨集p20 (1993年11月11日；於上智大学)〕。液晶表示装置に用いられるフィルムに要求される表面性、光学均質性はかなり厳しい。例えばプラスチック基板に対しては、表面厚み $\pm 5 \mu\text{m}$ 以下、位相差 $10 \text{ nm}$ 以下、光学軸配向 $\pm 1^\circ$ 以下が要求され、位相差フィルム用原反フィルムに対しては、表面厚み $\pm 2 \mu\text{m}$ 以下、位相差 $30 \text{ nm}$ 以下、光学軸配向 $\pm 1^\circ$ 以下が要求される。ここで光学軸配向とは、フィルム面内での屈折率が最大となる方向、すなわち遅相軸の向きを表す。このような厳しい要求を熔融押し出し法により達成することは困難であるのが実状である。

【0005】かかる観点から従来ポリアリレートフィルムの製膜方法として溶液流延法（キャスト法）が採用されてきた。溶液流延法で $100 \mu\text{m}$ 程度の厚膜フィルムを得るには高濃度の溶液（ドープ）が必要であるが、ポリアリレート樹脂を高濃度に溶解しかつ製膜に適用可能な溶媒は限定される。例えばジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ピリジンあるいはN-メチルピロリドンなどの極性溶媒は良溶媒ではあるが高沸点、あるいはポリアリレートとの相互作用が強く、製膜フィルム内の残留溶媒量を下げるのが容易ではなく、製膜用溶媒としては実用的ではない。ジクロロメタンやクロロホルムなどのハロゲン系溶媒も良溶媒であり、実際ジクロロメタンは製膜用溶媒として実用化されている。しかしながらこれらのハロゲン系溶媒は環境汚染への影響が問題視され、かつ発ガン性の疑いがあるために世界的に使用を抑制する動向にある。またハロゲン系溶媒は、空気中の水分と反応して塩化水素で代表される腐食性ガスを発生して製膜装置を腐食するという問題がある。さらには微量でもフィルム内に残留すると長期間の使用の過程で好ましくない腐食性化合物を生成するため、微細な素子を用いる表示装置や電気・電子機器分野への適用に制限がある。これらの観点から近年、非ハロゲン系溶媒からの製膜技術の開発が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、環境汚染あるいは腐食の恐れのあるハロゲン系溶媒以外の溶

媒を用いて溶液流延法により、表面性、透明性、光学均質性に優れたポリアリレート系フィルムを与える溶液組成物、およびそれを用いたポリアリレート系フィルムの製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、(ア) 1, 3-ジオキソランがポリアリレート系樹脂を高濃度に溶解し、かつ特定の条件下でその溶液の安定性が優れており、

(イ) 特定の粘度のその溶液から、白濁を起こさずに透明かつ光学均質性の高い平滑なフィルムを製膜できることを見出し本発明に到達した。

【0008】すなわち本発明は、1, 3-ジオキソランを60重量%以上含有し、ポリアリレート系樹脂を溶解し得る溶媒15~90重量部とポリアリレート系樹脂10重量部とからなるポリアリレート系樹脂溶液組成物である。また、我々は該溶液組成物に水および/または低級脂肪酸アルコールをさらに少量添加すると製膜する際、流延フィルムの支持基板からの剥離性が著しく向上することを見出した。本発明には、この水および/または低級脂肪酸アルコールを少量含む上記溶液組成物が含まれる。

【0009】また、本発明は(1)これらの溶液組成物（ドープ）を支持基板上に流延し、そして(2)溶媒を含む流延フィルムを加熱して溶媒を蒸発させてフィルムを製造するポリアリレート系フィルムの製造法である。かかる製造方法において、溶媒を部分乾燥した半乾燥状態のフィルムを支持基板から剥離し、幅方向に収縮可能な状態で、溶媒を含むポリアリレート系フィルムのガラス転移点（ $T_g$ ）の推移に合わせて特定の温度で熱処理をすると、光学的に極めて等方性が高くかつ均質なフィルムが得られることも見出した。本発明の製造方法には、この熱処理方法も包含される。

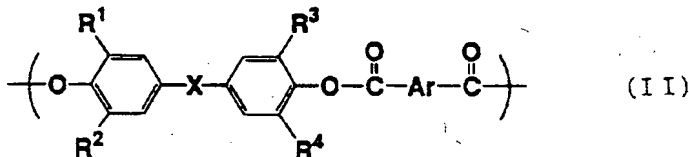
【0010】本発明で見出した1, 3-ジオキソランはポリアリレート系フィルムの製膜に非常に優れた溶媒であるが、可燃性の溶媒であり、また空気酸化による過酸化物の生成の可能性もある。従って窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中で乾燥を実施することが安全性の面から好ましい。本発明にはこの不活性ガス雰囲気中での乾燥方法も含まれる。

【0011】前記乾燥工程での乾燥する手段としては、熱風加熱、電気加熱、赤外線加熱等があるが、それ以外にマイクロ波加熱も見出されている。マイクロ波加熱とは、被加熱体内に含まれる双極子をマイクロ波により揺さぶることに基づくもので、いわゆる電子レンジである。これは水以外の一般の有機物質には必ずしも有効とは限らないが、本発明者らは構造的に非対称であるという1, 3-ジオキソラン固有の性質に着目し、本発明におけるフィルム乾燥に適用した結果、驚くべきことにきわめて効率よく乾燥でき、発泡や抽筋などのない均質な

フィルムが得られることを見いだした。本発明における乾燥工程の乾燥手段には、この発見に基づくマイクロ波加熱乾燥法も含まれる。

【0012】以下に本発明を詳述する。

【0013】本発明において用いられるポリアリレート系樹脂は、ビスフェノール成分と芳香族ジカルボン酸成分とのポリエステルから主としてなるポリマーである。\*



【0015】【式(II)中、Arは炭素数6~12の芳香族炭化水素基であり、Xは炭素数1~15の二価の炭化水素基、スルホン基およびスルフィド基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基である。R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は同一または異なり、水素、ハロゲン、または炭素数1~5の炭化水素基である。】

【0016】ここで上記式(II)において好適なArは炭素数6~10の芳香族炭化水素基で、具体的にはm-フェニレン基、p-フェニレン基、ナフチレン基が挙げられ、特に好ましいのはm-フェニレン基、p-フェニレン基である。

【0017】Xは炭素数1~15の二価の炭化水素基、スルホン基およびスルフィド基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基であり、詳しくは炭素数1~15の二価の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、アルキレン基、スルホン基、およびスルフィド基からなる群より選ばれる。好適には炭素数1~10の二価の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、およびアルキレン基である。具体的にはメチレン基、1,1-エチレン基、2,2-プロピレン基、2,2-ブチレン基、4-メチル-2,2-ペンチレン基などの脂肪族炭化水素基、1,1-シクロヘキシレン基、3,3,5-トリメチル-1,1-シクロヘキシレン基などの脂環族炭化水素\*

\*かかるポリアリレート系樹脂としては、下記式(II)で表される繰り返し単位を全体の50モル%以上、好ましくは75モル%以上、特に好ましくは100モル%含有するものが、得られるフィルムの透明性が良好であり好ましい。

【0014】

【化1】

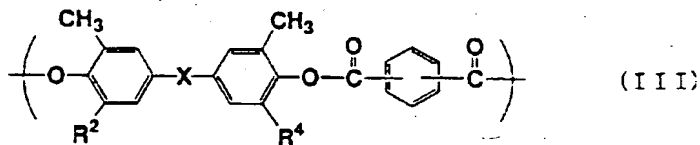
※素基、1-フェニル-1,1-エチレン基、ジフェニルメチレン基、1,1-フルオレン基などのアルキレン基が例示できる。

【0018】R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は同一または異なり、水素、ハロゲン、または炭素数1~5の炭化水素基である。具体的には水素、臭素、メチル基などが挙げられる。

【0019】これらのポリアリレート系樹脂の中で、本発明の主溶媒である1,3-ジオキサソランに対する溶解性、ドープ安定性の面、および原料入手の容易さ、得られるポリマーの物性等の面から、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は同一または異なり、水素またはメチル基であり、Xは炭素数1~10の二価の脂肪族炭化水素基または脂環族炭化水素基であり、Arはm-フェニレン基またはp-フェニレン基の組み合わせが好ましい。例えば、上記式(II)におけるR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>のいずれか一方がメチル基であり、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>のいずれか一方がメチル基であり、Arがm-フェニレン基および/またはp-フェニレン基である下記式(III)で表される繰り返し単位からなるものが挙げられる。(R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、およびXは上記に挙げたものと同じ)

【0020】

【化2】

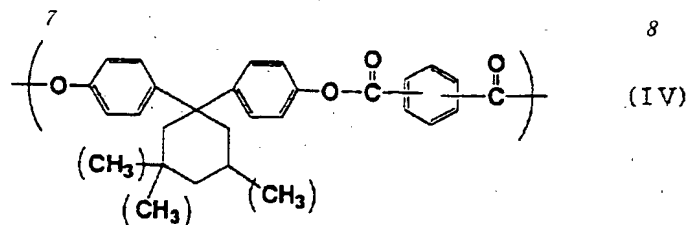


【0021】また、上記式(II)におけるXが1,1-シクロヘキシレン基、3,3,5-トリメチル-1,1-シクロヘキシレン基などの脂環族炭化水素基であり、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>が全て水素であり、そしてArがm-フェニレン基および/またはp-フェニレン基である、例えば下

記式(IV)で表される繰り返し単位からなるものも同様に好ましく例示できる。

【0022】

【化3】



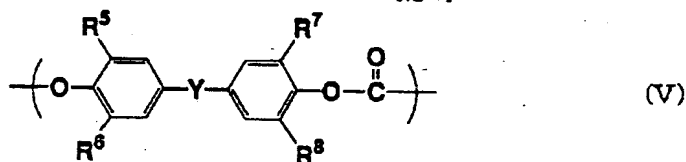
【0023】もちろん本発明におけるポリアリレート系樹脂は、上記式 (II) で表される繰り返し単位の1種または2種以上の繰り返し単位からなる共重合体または混合物であってもよい。具体的には、例えば2種類以上の異なるビスフェノール成分を含む共重合体であってもよい。特に、共重合体を用いることにより、ポリマーの溶媒への溶解性、あるいはドープ安定性が向上する場合が多く、本発明の溶液流延法への用途には好適である。この場合、好ましい構造として上記に挙げた式 (III) および式 (IV) で表される2種類の繰り返し単位のいずれか一方の成分を、好ましくは10～99モル%、より好\*

\*ましくは30～99モル%含有する共重合体が挙げられる。この場合、共重合体を構成する残りの成分としては、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>が全て水素であり、Xが2, 2-プロピレン基であり、そしてArがm-フェニレン基および/またはp-フェニレン基である繰り返し単位が好ましい。

【0024】さらに、上記ポリアリレート系樹脂は、下記式 (V) で表される繰り返し単位を50モル%以下、好ましくは25モル%以下含有してなるポリエステルカーボネートであってもよい。

【0025】

【化4】



【0026】【式 (V) 中、Yは前記式 (II) 中のXと同義である。R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>は同一または異なり、水素、ハロゲン、炭素数1～5の炭化水素基である。】

【0027】上記式 (V) において、Yは前記式 (II) 中のXと同義であり、好適には炭素数1～10の二価の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、およびアルキレン基からなる群から選ばれる。具体的にはメチレン基、1, 1-エチレン基、2, 2-プロピレン基、2, 2-ブチレン基、4-メチル-2, 2-ペンチレン基などの脂肪族炭化水素基、1, 1-シクロヘキシレン基、3, 3, 5-トリメチル-1, 1-シクロヘキシレン基などの脂環族炭化水素基、1-フェニル-1, 1-エチレン基、ジフェニルメチレン基、1, 1-フルオレニレン基などのアルキレン基が例示できる。

【0028】R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>は同一または異なり、水素、ハロゲン、または炭素数1～5の炭化水素基であるが、好ましくは水素、臭素またはメチル基である。

【0029】本発明で用いるポリアリレート系樹脂は、前記式 (II) および上記式 (V) で表される繰り返し単位からなる共重合体であってもよいし、混合物であってもよい。

【0030】上記ポリアリレート系樹脂は通常、界面重縮合、溶液重縮合あるいは溶液重縮合などの公知の方法により合成されるが、主鎖の芳香族基がエステル結合で結ばれる上記ポリアリレート系樹脂は、得られるポリマーの着色が少ない点で界面重縮合で得られるものが好ましい。例えば、アルカリ水溶液に溶解させたビスフェノ

ール類と塩化メチレンに溶解させた芳香族ジカルボン酸ジクロライド類とを、界面移動触媒存在下で接触させることにより重合することができる。また、上記式 (II) および (V) で表される繰り返し単位からなる共重合体は、この界面重縮合法により得ることができるが、かかる式 (II) および式 (V) で表される繰り返し単位からなるそれぞれのポリマーを熔融混練することにより、所望のポリアリレート系樹脂を得ることもできる。

【0031】本発明において用いられるポリアリレート系樹脂の分子量は、GPCで測定したポリスチレン換算の数平均分子量で10,000以上100,000以下、好ましくは15,000以上70,000以下である。かかる分子量が10,000より小さいと丈夫なフィルムが得られず、また100,000を超えるとポリマーが得にくいばかりか溶解性が低下するために好ましくない。

【0032】ところで、環状エーテル系の溶媒である1, 3-ジオキサランは高濃度溶解性、ドープ安定性、沸点(76℃)、製膜性の上からポリアリレート系樹脂の溶液流延法に用いるのに非常に優れた溶媒である。同じ環状エーテル系の溶媒であるテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサランも溶解性の観点からは良溶媒であるが、テトラヒドロフランは溶液安定性の観点から1, 3-ジオキサランに劣り、また1, 4-ジオキサランは高沸点(100℃)であるためにフィルムから溶媒を除去し強く、また発ガン性があるために工業的に使用するにはふさわしくない。



【0033】本発明によれば、上記ポリアリレート系樹脂を、1, 3-ジオキソランを主体とする溶媒に溶解させたポリアリレート系樹脂溶液組成物を用いて流延法によりキャスト製膜する。

【0034】本発明において用いられる溶媒としては、1, 3-ジオキソランを全溶媒量の60重量%以上、好ましくは70重量%以上含有する溶媒であり、単一溶媒、すなわち100重量%の1, 3-ジオキソランがより好ましい。40重量%以下で使用し得る他の溶媒としては特に限定はなく、効果を勘案して用いられればよい。ここでいう効果とは、溶解性や安定性を犠牲にしない範囲で溶媒を混合することによる、たとえば溶液流延法により製膜したフィルムの表面性の改善（レベリング効果）、蒸発速度や系の粘度調節、結晶化抑制効果などである。これらの効果の度合により混合する溶媒の種類や添加量を決定すればよく、また混合する溶媒としては1種または2種以上用いてもかまわない。好適に用いられる溶媒としては1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどの環状エーテル系溶媒、トルエン、キシレンなどの炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、エチレングリコールジメチルエーテル、メトキシエチルアセテートなどのエーテル系溶媒が挙げられる。

【0035】本発明によれば、上記溶液組成物に、さらに水および/または炭素数1~6の脂肪族アルコールを少量含有させることにより、驚くべきことに支持基板からの剥離性が著しく向上することがわかった。

【0036】すなわち、本発明はまた、1, 3-ジオキソランを60重量%以上含有し、ポリアリレート系樹脂を溶解し得る溶媒（a）、水もしくは炭素数1~6の直鎖状または分岐鎖状の脂肪族アルコールの少なくとも1種（b）、およびポリアリレート系樹脂とからなるポリアリレート系樹脂溶液組成物であって、上記溶媒（a）15~90重量部に対しポリアリレート系樹脂10重量部を含み、かつ水および炭素数1~6の直鎖状または分岐鎖状の脂肪族アルコールの少なくとも1種（b）の量が、上記溶媒（a）と（b）とからなる溶媒系全体の1~10重量%であることを特徴とするポリアリレート系樹脂溶液組成物である。

【0037】一般に工業的な連続製膜工程では表面を鏡面仕上げした金属板が支持基板として用いられるが、ドープ流延後基板上で乾燥した半乾燥状態のフィルムを基板から剥離する際、製膜開始当初は剥離性良好であるが、剥離を繰り返すうちに次第にフィルムと金属基板との密着性が高くなり剥離性が悪化していくことが多い。剥離強度が高いためにフィルムに剥離筋、剥離傷が入ったり、フィルムがある一部分で引き延ばされ白化したりすることがある。この原因は定かではないが、次第に基板表面に表面張力の高い金属原子が多く露出してくる、

あるいは極微量のポリマーが表面に付着していき、それがいわば接着層のように働き始める、などと推定している。この対策として定期的に基板表面を洗浄する、例えば水で基板面を拭くなどすれば剥離性は回復させることができるが、工業的な連続製膜工程では極めてわずらわしい作業であり効率的ではない。本発明により、基板からフィルムの剥離を繰り返す行うことができ、生産性が著しく向上するに至った。

【0038】本発明における溶媒（a）およびポリアリレート系樹脂は、前記したものと同一ものを用いることができる。

【0039】本発明で用いるアルコール（b）としては、炭素数1~6、好ましくは1~4、より好ましくは2~4の鎖状、あるいは分岐した脂肪族アルコールが好ましい。具体的にはメタノール、エタノール、イソプロパノール、ターシャリーブタノールなどが挙げられる。これらのうちエタノール、イソプロパノール、ターシャリーブタノールは水とほぼ同等の効果が得られるので好ましい。理由は明らかでないが溶媒の沸点、すなわち乾燥時の飛び易さが関係しているものと推測している。また、炭素数が6を超える高級アルコールは、高沸点であるためフィルム製膜後も残留しやすくなるので好ましくない。

【0040】水または炭素数1~6の上記脂肪族アルコールは単独で用いてもよいし、2種類以上組み合わせ用いても何ら問題はない。

【0041】水やアルコールの含有量は慎重に選択されなければならない。これらはポリアリレート系樹脂に対する溶解性には全く乏しく、完全な貧溶媒である。従ってあまり多く含有することはできず、満足すべき剥離性が得られる最少量とすべきである。一般には全溶媒量、すなわち1, 3-ジオキソランを主体とする上記溶媒（a）と、水または炭素数1~6の上記脂肪族アルコール（b）とからなる溶媒系の全量に対して1~10重量%、好ましくは1~8重量%、さらに好ましくは1.5~5重量%である。含有量が10重量%を超えると該溶媒系のポリマーに対する溶解性、ドープ安定性が低下するので好ましくなく、1重量%未満では剥離性改善の効果に乏しくなる。

【0042】水やアルコールが溶液組成物に含まれる場合、ポリマーの分解による分子量低下の恐れがあるため、用いるポリアリレート系樹脂の種類に制限がある。1, 3-ジオキソラン溶液中に存在する水や低級脂肪族アルコールにより、エステル結合は全く影響を受けないが、カーボネート結合は徐々に加水または加水アルコール分解を受け、ポリマーの分子量が低下する場合がある。従ってこうした溶液組成物の保存安定性の観点から、該溶液組成物中に水または上記アルコールが含有されるときは、エステル結合のみの、すなわち前記式（II）で表される繰り返し単位が100モル%であるポリアリレー

ト樹脂、あるいはエステル結合以外にはエーテル結合のように全く加水分解性のない結合基からなるポリアリレート系樹脂を用いることが好ましい。

【0043】本発明の、1, 3-ジオキソランを主たる溶媒とする溶液組成物は、結果としてヘイズの低い透明な溶液が得られればいかなる方法で調製してもよい。一般には溶媒を加熱しながら該樹脂を溶解させる方法が溶解性が高く、短時間で溶液が得られることから好ましい。この場合溶媒の温度としては40~60℃が適当である。

【0044】また水および/またはアルコールを少量含む溶液組成物を得るには、ポリアリレート系樹脂をあらかじめ溶媒に溶解させた溶液に、所定量の水および/またはアルコールを添加してもよいし、所定量の水および/またはアルコールを含む溶媒系にポリアリレート系樹脂を溶解させてもよい。ただ先にも述べたように水やアルコールは貧溶媒であるため、前者の方法ではポリマーの析出によるドーブ白濁の可能性があるので、後者の、溶媒系にポリマーを溶解させる方法が好ましい。

【0045】本発明によれば、溶液組成物(ドーブ)の濃度は、かかるポリアリレート系樹脂10重量部に対して溶媒量が15~90重量部、好ましくは20~50重量部である。溶媒量が90重量部を越えると溶液の安定性は問題ないが、かかるポリアリレート系樹脂の実効濃度が低いために好ましくないばかりか、この溶液組成物を用いて溶液流延法で製膜した場合、溶液粘度が低いために外部擾乱が起きやすく表面平滑性が損なわれ好ましくない。逆に溶媒量が15重量部未満では安定なドーブが得にくい。これらの濃度は主としてドーブの安定性、溶液粘度を勘案して決定される。

【0046】調製したドーブ中に不純物、微結晶などの不溶物、浮遊物がある場合、あるいはドーブにヘーズが認められる場合には、濾過などの処理によりこれらを取り除かなければならない。かかる処理を実施しないと製膜したフィルムの光学特性を悪化させることがあり、また調製したドーブ自体の保存安定性を低下させることがある。一般に溶液流延法ではドーブの濾過工程は必須であり、この時点で微少な不純物等を取り除けることが溶融押し出し法に対する利点の一つである。

【0047】本発明のドーブは加熱状態で保存することが、溶液安定性の点から好ましい。好ましくは30~76℃、より好ましくは40~70℃である。保存温度が30℃より低いとポリマーの析出によるドーブの白化が早く起こることがあり、76℃より高いと溶媒である1, 3-ジオキソランが沸騰する恐れがある。

【0048】本発明においては1, 3-ジオキソランを主体とする溶媒にポリアリレート系樹脂を溶解して得た溶液組成物(ドーブ)を支持基板上に流延した後、加熱して溶媒を蒸発させることによりフィルムを得る。工業的連続製膜工程は一般に流延工程、前乾燥工程、後乾燥

工程の3工程からなる。流延工程はドーブを平滑に流延する工程であり、前乾燥工程は流延したドーブから大部分の溶媒を蒸発除去する工程であり、後乾燥工程は残りの溶媒を除去する工程である。

【0049】流延工程(1)ではドクターブレードによる方法、リバースロールコーターによる方法、ダイから押し出す方法などが用いられる。工業的にはダイからドーブをベルト状もしくはドラム状の支持基板に連続的に押し出す方法が最も一般的である。用いられる支持基板としては特に限定はないが、ガラス基板、ステンレスやフェロタイプなどの金属基板、ポリエチレンテレフタレートなどのプラスチックフィルムなどが用いられる。しかし、本発明の主眼となる高度に光学等方に優れた均質なフィルムを工業的に得るには表面を鏡面仕上げした金属基板が最も一般的に用いられる。本発明における水および/または低級脂肪族アルコールを添加することによる流延フィルムの剥離性の向上は、そのような金属基板で効果が認められるものである。

【0050】一般にドーブから透明かつ平滑なフィルムを製膜するにあたり溶液粘度は極めて重要な因子である。溶液粘度は樹脂の濃度、分子量および溶媒の種類に依存するが、本発明の溶液組成物の粘度は、300~50,000cps、好ましくは700~30,000cpsである。溶液粘度が50,000cpsを越えると溶液の流動性が下がるために平滑なフィルムが得られないことがあり、好ましくない。また、300cps未満では流動性が高すぎ、通常キャストに用いるTダイから溶液が均一に吐出しにくくなったり、外部擾乱のために表面の乱れが生じやすく、均質・平滑なフィルムが得られない。

【0051】上記溶液組成物の流延時の温度は用いる溶媒によるが、一般に10~60℃、好ましくは15~50℃の範囲で行われる。平滑性の優れたフィルムを得るためにはダイから押し出された溶液が支持基板上で流延・平滑化する必要がある。この際流延温度が高すぎると、平滑になる前に表面の乾燥・固化が起きるため好ましくない。また温度が低すぎると、流延溶液が冷却されて粘度が上昇し、平滑性が得られにくいばかりか結露するために好ましくない。

【0052】流延工程から前乾燥工程に移る前に、ある程度の時間乾燥を抑制しドーブの流動性を確保することによりフィルムの表面性を高度に平滑化(レベリング効果)することが可能である。この際、例えばジクロロメタンやクロロホルムなどのような低沸点揮発性溶媒では、常温でも著しく溶媒の蒸発が起こる。そのために、蒸発に伴う擾乱が起きると同時に表面の乾燥が起きて、いわゆる袖肌現象が起きる傾向が強い。それに対して、本発明に用いる1, 3-ジオキソランは適度な沸点、揮発性であるためにそのような現象が起きにくく、高度に平滑性を要求されるフィルム製膜には好ましい。

【0053】前乾燥工程においては、できるだけ短時間に支持基板上に流延されたドープから大部分の溶媒を蒸発除去する必要がある。しかしながら、急激な蒸発が起こると発泡による変形を受けるために、乾燥条件は慎重に選択すべきである。本発明においては、使用する溶媒の中で最も低い沸点、好適にはその（沸点-5）℃を上限とする範囲から乾燥を開始するのが望ましい。その後、昇温をすることにより乾燥効率をあげるのが有利である。この工程における最終段階での温度の上限は、120℃、好ましくは100℃が採用される。この工程では、残留溶媒が多い場合は25重量%も含まれるために、それ以上高温にすると発泡が生じるために好ましくない。また、必要に応じて風を送ってもよい。その場合、一般には風速20m/秒以下、好ましくは15m/秒以下の範囲が用いられる。それを越えると風の擾乱のために平滑面が得られないために好ましくない。風速は段階的ないしは連続的に増大させることができ、むしろ好ましい。初期の段階では風の擾乱を避けるために無風でもよい。

【0054】この前乾燥工程ではフィルムは基板上にあり、この工程の最後に基板から剥離される。その際に残留溶媒量が多いとフィルムが柔らかいために変形が起き、また残留溶媒が少ないと、水やアルコールを添加したドープから流延したフィルムでも、支持基板との密着性が高くなり剥離性が悪くなるため応力歪、剥離傷、剥離筋が生じる。従って残留溶媒量は重要な因子であり、好適には残留溶媒量5~25重量%、さらに好適には7~20重量%の範囲が選択される。

【0055】後乾燥工程においては、基板より剥離したフィルムをさらに乾燥し、残留溶媒量を3重量%以下、好ましくは1重量%以下、さらに好ましくは0.5重量%以下にする必要がある。残留溶媒が多いと経時的に変\*

$$Tg' - 50 < T < Tg'$$

【ただし、 $Tg'$ （℃）は残留溶媒を含むポリアリレート系フィルムのガラス転移点であり、この温度は乾燥が進むにつれ残留溶媒量の減少とともに上昇する。】の乾燥温度（ $T$ ）の範囲で、その $Tg'$ の推移に合わせて連続的または段階的に昇温して乾燥することで実施される。ここで $T$ は、乾燥雰囲気温度である。

【0059】ここでいう $Tg'$ は、DSC（Differential Scanning Calorimetry）法により、密閉セル内に試料を封入し、昇温速度20℃/minで測定した時の立ち下がり温度と定義する。

【0060】後乾燥工程では、フィルムが搬送されて行く過程で残留溶媒が減少して行き、それに伴って $Tg'$ は上昇して行く。従って、この工程でフィルムの歪を生じさせずに効率的に乾燥するためには、 $Tg'$ に合わせて昇温させるのが有利である。温度が $Tg' - 50$ ℃未満では効率的に乾燥することが出来なくなり好ましくな

\*形が起こったり、後加工工程で熱が加わると寸法変化、いわゆる熱収縮がおこるためである。一般に後乾燥工程は、工業的にはピンテンター方式あるいはロール懸垂方式等でフィルムを搬送しながら乾燥する方法が採られるが、これらの方法では乾燥途中でフィルムに様々な力が加わる。従って液晶表示装置用途等、光学的に高度な均質性が求められるフィルムの製膜では乾燥温度はフィルムの変形が生じない範囲から選択しなくてはならない。一般には、用いるポリアリレート系樹脂のガラス転移温度を $Tg$ （℃）とするとき、 $(Tg - 100℃) \sim Tg$ の範囲、好ましくは $(Tg - 80℃) \sim (Tg - 10℃)$ の範囲が選ばれる。 $Tg$ を超えるとフィルムの熱変形が起こりやすく、 $(Tg - 100℃)$ より低いと乾燥速度が著しく遅くなるために好ましくない。熱変形は残留溶媒が少なくなるにつれて起きにくくなる。従って、該範囲内で初期に低温で、その後段階的ないしは連続的に昇温する方法をとることが好ましい。

【0056】我々はこの後乾燥工程を上記よりさらに厳密に制御し、極めて光学等方性の高いフィルムを連続的に得る方法を見出した。後述する参考例（図1）で立証するようにポリアリレート系フィルムのガラス転移点は残留溶媒量に大きく依存し、残留溶媒量の増加と共に顕著に低下する。そのガラス転移点以上温度では、フィルムの弾性率が激減しフィルムは著しく変形しやすくなる。このような観点から、この工程での乾燥温度は、溶媒を含むフィルムのガラス転移点を考慮して特に厳密に制御する必要がある。

【0057】本発明においては、フィルムの幅方向に収縮可能な状態、すなわち無緊張状態で、乾燥を下記式（I）

$$【0058】$$

$$【数2】$$

$$\dots (I)$$

い。逆に $Tg'$ を越えると歪が生じるために好ましくない。また温度は連続的に昇温させてもよいが、設備的には3~10段階、好ましくは4~7段階に分けてその $Tg'$ に応じて段階的に昇温する方法が好ましく採用される。

【0061】かかる乾燥温度はさらに好ましくは、

$$【0062】$$

$$【数3】 Tg' - 30 < T < Tg'$$

である。

【0063】この後乾燥工程においては前乾燥工程と同様に送風してもよい。またフィルム搬送速度は、特に限定はないが一般には、0.5~15m/分、好ましくは1~10m/分の範囲で行われる。

【0064】次に、不活性ガス雰囲気中におけるフィルム乾燥法について述べる。

【0065】先に述べた様に、乾燥工程は前乾燥工程と後乾燥工程があり通常どちらも空気雰囲気中で行われる

が、少なくとも前乾燥工程においてはドーブ作成に用いた溶媒を高濃度含む不活性ガス中で乾燥することが安全性の面から好ましい。

【0066】上記不活性ガス雰囲気構成する不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、炭酸ガスなどの非酸化性の不燃ガスが挙げられる。そのうち経済性を考慮すると窒素ガス、炭酸ガスが最も好適に用いられる。

【0067】上記不活性ガスに含まれる酸素濃度は好ましくは10容量%以下、より好ましくは8容量%以下、さらに好ましくは5容量%以下である。酸素濃度が10容量%より高い場合には爆発の可能性が高くなり好ましくない。酸素濃度は上記の条件を充足すればよく、技術的下限はなく経済性を考慮して適宜決定される。

【0068】また、上記不活性ガス雰囲気は、上記ドーブ中に含まれる1, 3-ジオキソランを主成分とする溶媒の蒸気濃度を好ましくは3容量%以上、より好ましくは5容量%以上含有することが、溶媒の回収効率を考慮すると好ましい。上限濃度は特に限定はないが、乾燥温度における飽和蒸気濃度の50容量%以下が好ましい。それ以上では乾燥速度が低下するために好ましくない。

【0069】このような濃度の溶媒蒸気を含む不活性ガスを冷却した凝縮器に導き不活性ガス雰囲気中で該溶媒の回収を行うことにより、酸化されやすい1, 3-ジオキソランを安定に回収することが出来る。

【0070】本発明の実施に当たっては、通常の乾燥機の空気導入部に流量調節装置を取り付けた窒素などの不活性ガス源を連結し、排気口に冷却凝縮装置を接続することにより、高濃度雰囲気から溶剤を回収することが可能である。このような装置については既に技術的に整備されている（特公昭55-36389号公報、および特公昭59-21656号公報参照）。

【0071】また前乾燥工程で大部分の溶媒が除去されるために、後乾燥工程では必ずしも不活性ガス雰囲気で行う必要はなく、空気中で行ってもよい。ただし後乾燥工程は、たとえ不活性ガス雰囲気中で行っても雰囲気内の溶媒濃度は低い方がよいことは自明である。

【0072】以上述べたように不活性ガス雰囲気中での乾燥では、爆発限界の懸念がないために溶媒を高濃度含む雰囲気中で乾燥でき、単なる凝縮法により溶媒が回収出来る。それに対して空気雰囲気中では、爆発限界以下の低濃度溶媒雰囲気中で乾燥をしなければならず、吸着法やガス吸収法などの方法しか適用できないために溶媒の回収、精製の点からも経済的な不利は免れ得ない。また、不活性ガス雰囲気中での乾燥では、溶媒である1, 3-ジオキソランの空気酸化が起こらないために過酸化物の精製が抑えられ好ましい。また、通常溶媒蒸気の濃度は低ければ低い程乾燥が効率的に進行すると信じられていたが、驚くべきことに本発明に於ける高溶媒濃度の雰囲気でも乾燥が円滑に進行し、後乾燥工程まで含めたトー

タルの乾燥まで含めると空気中での低溶媒濃度雰囲気での場合に劣らない速度で乾燥できることが分かった。これは高溶媒濃度不活性ガス雰囲気中では、初期段階において表面乾燥が抑えられ、フィルム表面に皮膜層（スキン層）が形成しないため、その後の乾燥過程においてフィルム中の溶媒の拡散が円滑に進行するためと推定される。

【0073】前記乾燥工程での乾燥する手段としては、熱風加熱、電気加熱、赤外線加熱等が用いられている。それ以外にマイクロ波加熱も見出されている。マイクロ波加熱の原理は、被加熱体に含まれる双極子をマイクロ波により揺さぶることに基づく。従ってマイクロ波の吸収効率は、双極子モーメントの大きさと分子がマイクロ波の周期に追隨して運動するしやすさに依存する。水はその両者を満足する典型的な物質であり、いわゆる電子レンジとして実用化されており工業的にも水を含む製品の乾燥に用いられている。しかしながら一般の有機物質には必ずしも有効とは限らない。例えば二酸化炭素であるドライアイスが電子レンジでは全く加熱できないように、対称構造にある分子では双極子モーメントが打ち消され、マイクロ波の効果に乏しい。本発明において有効であるのは、溶媒である1, 3-ジオキソランが分子内に陰性原子である酸素原子を二個有し、かつ分子構造が非対称であるために、その二個の酸素原子が関与する双極子が打ち消し合わないことによるものである。ちなみに同じ環状エーテル系溶媒である1, 4-ジオキサンは二個の酸素原子を有するが、その構造の対称性によりマイクロ波加熱には適さない。

【0074】本発明において用いられるマイクロ波加熱装置の周波数は、理想的には1, 3-ジオキソランとポリアリレート系樹脂の両者の分子が運動しやすい周波数を選ぶのがよい。しかしながら一般には電波法による制約やマイクロ波電子管の制約により、2, 450MHzの周波数の加熱装置が一般的である。ただし、他の通信などに妨害を与えなければ、915MHzも用いることができる。本発明においてはかかる事情から、周波数2, 450MHzおよび915MHzが好適に用いられる。本発明において、マイクロ波加熱は前乾燥、後乾燥工程の全てに用いてもよいし、その一部に用いてもよい。また熱風加熱、電気加熱、赤外線加熱等と併用してもよい。また、連続方式（コンベアオープン方式）で乾燥してもよいし、バッチ方式で乾燥してもよい。マイクロ波強度は、フィルムの発泡、抽子肌、波打ちなどを勘案して選ばれる。

【0075】本発明で得られるフィルムの厚みは、10~300μm、好ましくは50~200μmの範囲である。特に液晶表示装置を構成するプラスチック基板、位相差フィルム用原反フィルムには50~200μmの厚みが好んで用いられる。これより厚いと残留溶媒を除去することが困難であり、これより薄いと厚み斑を抑制す

ることが困難である。

【0076】厚み斑は光学特性に著しい影響を及ぼす。この場合の厚み斑は表面の荒れに基づく細かい凹凸に対応し、ここではフィルムの任意の場所を1cm走引した場合の最高の山頂と最低の谷底との差と定義する。測定法は特に限定しないが、一般には触針法が用いられる。本発明において得られるフィルムの厚み斑は、平均膜厚の0.1~1.0%であり、好ましくは0.2~0.8%である。

【0077】かくして本発明によれば、550nmの波長における可視光の透過率に優れ、ヘイズ値の小さい光学的に透明なフィルムが得られる。また、表面性が良好であり、厚み斑の小さく、かつ残留溶媒量も極めて少ないフィルムである。さらに、フィルム面内の位相差および遅相軸（フィルム面内で屈折率が最大となる方向）のバラツキが小さく、光学的に高度に均質な等方性フィルムを製造することができる。

【0078】本発明により得られた光学等方性フィルムは一軸延伸して用いることができる。

【0079】

【発明の効果】本発明によれば、環境汚染の恐れのない非ハロゲン系溶媒である1,3-ジオキソランを主溶媒として用いることにより、溶液流延法により、表面性、透明性、光学均質性に優れ、かつ残留溶媒量の少ないポリアリレート系フィルムを得ることができる。また、溶媒中に水または低級アルコールを少量含有することにより、支持基板からの剥離性が向上し、連続製膜に有効である。かかるフィルムは液晶表示装置等に用いられる光学用フィルム、特に位相差フィルム、プラスチック基板等に有効である。

【0080】

【実施例】以下に実施例により本発明を詳述する。但し、本発明はこれに限定されるものではない。なお実施例で行った測定項目は以下の方法で測定した。

【0081】溶液粘度：東京計器（株）製B型粘度計BH型を使用し、30℃で測定した。

ガラス転移温度：TA Instruments製2920型DSCを使用し、昇温速度は20℃/分で測定した。

フィルム膜厚：アンリツ（株）製触針式膜厚計を使用した。

光線透過率：島津製作所（株）製紫外可視分光器（UV-240）を使用した。

ヘイズ値：日本電色工業（株）製自動デジタルヘイズメーターUDH-20Dを使用した。

位相差および遅相軸：自動複屈折計KOBURA-21ADH（KSシステムズ（株）製）を使用した。

残留溶媒の定量：窒素雰囲気中で200℃で16時間加熱し、その前後の重量測定により求めた。

過酸化物の定量：過酸化物の定量は滴定法により行っ

た。

分子量：東ソー（株）製GPC、HLC8020型を使用し、ポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。

【0082】【実施例1】前記式（II）中のXが2,2-プロピレン基、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>がメチル基であり、Arがp-フェニレン基である繰返し単位からなるポリアリレート樹脂〔数平均分子量=37,000（ポリスチレン換算）、ガラス転移点=245℃〕を、1,3-ジオキソランに50℃で攪拌しながら溶解し、濃度20重量%の透明な溶液を調製した。この溶液の30℃における溶液粘度は4.5×10<sup>3</sup>cpsであった。かかる溶液は、粘度変化や白濁も見られず安定性は良好であった。この溶液を孔径5μmのフィルターを用いて濾過した後、ドクターブレードを用いてフェロタイプ基板上に流延した。流延後40℃で3分間、65℃で7分間、100℃で7分間加熱乾燥してからフィルムを基板から剥離した。この状態でのフィルムの残留溶媒量は14.7重量%であった。かかるフィルムの両端をゆるく固定して、さらに乾燥器中で140℃で10分間、180℃で60分間乾燥を行い、乾燥フィルムを得た。得られたフィルムは発泡、柚子肌、波打ち現象は認められず表面性に優れていた。厚みは100μm、厚み斑は0.76μmであり、均一性の高いフィルムであった。残留溶媒量は0.2重量%であり極めて微量であった。また550nmの波長における光線透過率は90.2%、ヘイズ値は0.3%であり光学的に透明であった。さらに、フィルムを基板から剥離した後の乾燥では該フィルムに殆ど力加わっていないため、光学等方性、均質性は高く、波長590nmにおける位相差は10nm以下であり、フィルム内でのバラツキも少なかった。また遅相軸（フィルム面内で屈折率が最大となる方向）のバラツキも±10℃以下であった。

【0083】【実施例2】ポリアリレート系樹脂として、前記式（II）中のXが2,2-プロピレン基、Arがp-フェニレン基およびm-フェニレン基（モル比率1:1）、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>が水素基であり、前記式（V）中のYが2,2-プロピレン基、R<sup>5</sup>~R<sup>6</sup>が水素基である繰返し単位からなり、前記式（II）および（V）で表される繰返し単位の比率が64/36であるポリエステルカーボネート〔数平均分子量=26,000（ポリスチレン換算）、ガラス転移点=184℃〕を用い、1,3-ジオキソランに50℃で攪拌しながら溶解し、濃度23重量%の透明な溶液を調製した。この溶液の30℃における溶液粘度は4.0×10<sup>3</sup>cpsであった。かかる溶液は、粘度変化や白濁も見られず、安定性は良好であった。この溶液を孔径5μmのフィルターを用いて濾過した後、ドクターブレードを用いてフェロタイプ基板上に流延した。流延後40℃で3分間、65℃で7分間、100℃で7分間加熱乾燥してからフィルムを基板から剥離した。この状態でのフィルムの残留溶媒量は1

4. 2重量%であった。かかるフィルムの両端をゆるく固定して、さらに乾燥器中で130℃で10分間、160℃で60分間乾燥を行い、乾燥フィルムを得た。得られたフィルムは発泡、柚子肌、波打ち現象は認められず表面性は良好であった。厚みは103 $\mu$ m、厚み斑は0.68 $\mu$ mであり、均一性の高いフィルムであった。残留溶媒量は0.3重量%であり極めて微量であった。また550nmの波長における光線透過率は90.7%、ヘイズ値は0.4%であり光学的に透明であった。さらに、フィルムを基板から剥離した後の乾燥ではフィルムに殆ど力加わっていないため、光学等方性、均質性は高く、波長590nmにおける位相差は10nm以下であり、フィルム内でのバラツキも少なかった。また遅相軸のバラツキも $\pm 10^\circ$ 以下であった。

【0084】[比較例1] 実施例2において、1, 3-ジオキソランの代わりにテトラヒドロフランを用いて溶液を調製したが、透明性の劣るやや白濁したドープであった。密封容器内で温度30℃で保存したが、一日後完全にドープは白化してしまった。

【0085】[実施例3] ビスフェノールとして、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド、および1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(モル比率8:2)、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸クロライド、およびイソフタル酸クロライド(モル比率5:5)を用い、界面重縮合法でポリマーを重合した[数平均分子量=51,000(ポリスチレン換算)、ガラス転移点=166℃]。これを1, 3-ジオキソランに50℃で攪拌しながら溶解し、濃度23重量%の透明な溶液を得た。この溶液の、30℃における溶液粘度は $3.5 \times 10^3$  cpsであった。かかる溶液は、粘度変化や白濁も見られず、安定性は良好であった。この溶液を孔径5 $\mu$ mのフィルターを用いて濾過した後、ドクターブレードを用いてフェロタイプ基板上に流延した。流延後40℃で3分間、65℃で7分間、100℃で7分間加熱乾燥してからフィルムを基板から剥離した。この状態でのフィルムの残留溶媒量は14.1重量%であった。かかるフィルムの両端をゆるく固定して、さらに乾燥器中で120℃で10分間、155℃で60分間乾燥を行い、乾燥フィルムを得た。得られたフィルムは発泡、柚子肌、波打ち現象は認められず表面性は良好であった。厚みは100 $\mu$ m、厚み斑は0.53 $\mu$ mであり、均一性の高いフィルムであった。残留溶媒量は0.3重量%であり極めて微量であった。また550nmの波長における光線透過率は90.0%、ヘイズ値は1.5%であり光学的に透明であった。さらに、フィルムを基板から剥離後の乾燥ではフィルムに殆ど力加わっていないため、光学等方性、均質性は高く、波長590nmにおける位相差は10nm以下であり、フィルム内でのバラツキも少なかった。また遅相軸のバラツキも $\pm 10^\circ$ 以下であった。

【0086】[実施例4] 水を3重量%含む1, 3-ジオキソランに、前記式(II)中のビスフェノール成分において、Xが2, 2-プロピレン基、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>が水素基であるものが60モル%、Xがメチレン基、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>がメチル基であるものが40モル%であり、Arがp-フェニレン基およびm-フェニレン基である(モル比率7:3)繰り返し単位からなる共重合ポリアリレート樹脂[数平均分子量=36,000(ポリスチレン換算)、ガラス転移点=211℃]を50℃で攪拌しながら溶解して、濃度20重量%の透明な溶液を得た。この溶液の30℃における溶液粘度は $5.2 \times 10^3$  cpsであった。かかる溶液は白濁などは起こらず安定性は高かった。この溶液を孔径5 $\mu$ mのフィルターを用いて濾過した後、ドクターブレードを用いてフェロタイプ基板上に流延した。この基板は新品のフェロタイプ板を十分に洗浄、乾燥したものである。流延後40℃で3分間、65℃で7分間、100℃で7分間加熱乾燥してからフィルムを基板から剥離した。剥離性は極めてよく、フィルム表面に剥離傷、剥離筋等は見られなかった。またフィルムの白化は認められず、透明性が高かった。なおこの剥離時点でのフィルム中の残留溶媒量は15.7%、膜厚は108 $\mu$ mであった。同一基板を用いてこの操作を繰り返した。この場合さらに6回繰り返したが剥離性は変化することなくいずれも良好であった。結果を表1に示す。

【0087】[実施例5] エタノールを3重量%含む1, 3-ジオキソランに、実施例4で用いた共重合ポリアリレート樹脂を50℃で攪拌しながら溶解して、濃度20重量%の透明な溶液を得た。この溶液の30℃における溶液粘度は $3.5 \times 10^3$  cpsであった。かかる溶液は白濁などは起こらず安定性は高かった。実施例4と同様にフェロタイプ基板上に流延し、乾燥して剥離性を調べたが、7回繰り返していずれも剥離性は良好であった。結果を表1に示す。

【0088】[比較例2] エタノールを1.2重量%含む1, 3-ジオキソラン溶媒40重量部に対して実施例4で用いた共重合ポリアリレート樹脂10重量部を50℃で攪拌しながら溶解させたが、溶解性が悪く白濁したドープしか得られなかった。結果を表2に示す。

【0089】[実施例6] イソプロパノールを2重量%含む1, 3-ジオキソランに、前記式(II)中のXが3, 3, 5-トリメチル-1, 1-シクロヘキシレン基、Arがp-フェニレン基およびm-フェニレン基(モル比率7:3)、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>が水素基である繰り返し単位からなるポリアリレート樹脂[数平均分子量=42,000(ポリスチレン換算)、ガラス転移点=278℃]を50℃で攪拌しながら溶解して、濃度20重量%の透明な溶液を調製した。この溶液の30℃における溶液粘度は $7.5 \times 10^3$  cpsであった。かかる溶液は白濁などは起こらず安定性は高かった。実施例4と同

様にフェロタイプ基板上に流延し、乾燥して剥離性を調べたが、7回繰り返していずれも剥離性は良好であった。結果を表1に示す。

【0090】以上実施例4～6および比較例2の結果を表1にまとめる。適正量の水、エタノール、イソプロパノール

\*ノールを添加することにより、流延フィルムの支持基板からの剥離性を良好に保つことができる。

【0091】

【表1】

	ポリマー	溶媒/水またはアルコール組成(重量比)	剥離回数	備考
実施例4	A	ジメチルシリラン/水 =97/3	>7	
5	A	ジメチルシリラン/エタノール =98/2	>7	
6	B	ジメチルシリラン/イソプロパノール =98/2	>7	
比較例2	A	ジメチルシリラン/エタノール =88/12	実施せず	溶液白濁

【0092】A：実施例4、5で用いた共重合ポリアリレート樹脂

B：実施例6で用いたポリアリレート樹脂

【0093】【実施例7】実施例4および5で用いたドーブを密封容器内で50℃で保存し、溶液粘度の経時変

※化を調べた。結果を表2に示す。表2から明らかなようにポリアリレートの溶液ではほとんど溶液粘度に変化がなく安定であった。

【0094】

【表2】

	ポリマー	溶媒組成(重量比)	溶液粘度(cps、30℃)	
			ドーブ調製直後	3日後
実施例7	A	ジメチルシリラン/水 =97/3	5,200	5,400
	A	ジメチルシリラン/エタノール =97/3	3,500	3,600

【0095】A：実施例4、5で用いた共重合ポリアリレート樹脂

【0096】【参考例1】実施例1で調製したポリアリレート樹脂の1、3-ジオキソラン溶液を用いて、乾燥条件を変化させることにより残留溶媒量の異なる膜厚100μmのフィルムを作製した。かかるフィルムのガラス転移点(Tg')を図1(A)に示す。図から明かなようにTg'は残留溶媒量が増すに従って著しく低下した。

【0097】【参考例2】実施例4で用いた共重合ポリアリレート樹脂を、1、3-ジオキソランに50℃で攪拌しながら溶解して、濃度20重量%の透明な溶液を得た。この溶液の30℃における溶液粘度は、4.8×10<sup>3</sup> cpsであった。この溶液を用い、乾燥条件を変化させることにより残留溶媒量の異なる膜厚100μmのフィルムを作製した。かかるフィルムのガラス転移点(Tg')を図1(B)に示す。図から明かなようにTg'は残留溶媒量が増すに従って著しく低下した。

【0098】【実施例8】参考例1で用いたポリアリレート樹脂の20重量%1、3-ジオキソラン溶液を用いて連続製膜を行った。キャスト装置は、ろ過工程を経てドーブをダイからベルトへ押し出し、ベルトが4

段階に区分された前乾燥炉に接続されている方式を採用した。ベルトは表面を鏡面仕上げした金属基板からなり、その長さは18mである。また、後乾燥炉は6室に区分されたロール懸垂方式の炉を採用した。この長さは120mである。ベルトの搬送速度を1m/分、流延フィルム幅を50cmに設定した。この装置を用いて流延した後、前乾燥炉の温度を段階的に、40℃(無風)、65℃(風速1m/秒)、90℃(風速5m/秒)に昇温し、最後に40℃にして冷却した。そして残留溶媒量が13重量%の自立性のあるフィルムにした。この段階でベルトからフィルムを剥離して後乾燥炉に送った。後乾燥炉では幅方向に収縮可能な状態で、温度を残留溶媒量、従ってTg'に応じて95℃(残留溶媒量13重量%、Tg'=108℃)、115℃(残留溶媒量11重量%、Tg'=123℃)、140℃(残留溶媒量8重量%、Tg'=147℃)、160℃(残留溶媒量4重量%、Tg'=188℃)、185℃(残留溶媒量2重量%、Tg'=214℃)、200℃(残留溶媒量1重量%、Tg'=229℃)に段階的に昇温して乾燥フィルムを得た。かくして得られたフィルムは発泡、柚子肌、波打ち現象がなく表面性が良好であった。厚みは99μm、厚み斑は0.56μmであり、極めて均一性の

高いフィルムであった。残留溶媒量は0.05重量%であり極めて微量であった。また550nmの波長における光線透過率は90.1%、ヘイズ値は0.3%であり光学的に透明であった。波長590nmにおける位相差は10nm以下であり、またフィルム内でのバラツキも少なかった。また遅相軸のバラツキも±10°以下であり光学的にも均質なフィルムであった。

【0099】〔実施例9〕フィルム剥離段階までは実施例8と同様に作製したフィルムを剥離後、後乾燥炉の第1～3段階では125℃、第4～6段階では180℃にして後乾燥を行った。得られたフィルムの残留溶媒量は0.1重量%であった。また550nmの波長における光線透過率は90.2%、ヘイズ値は0.3%であり光学的に透明であった。波長590nmにおける位相差を求めたところ35±10nmであり、また遅相軸のバラツキは±30°であった。

【0100】〔実施例10〕参考例2で用いた、共重合ポリアリレート樹脂の20重量%1,3-ジオキソラン溶液を用いて連続製膜を行った。キャスト装置および乾燥炉は、実施例8で用いたものと同じものを使用した。ベルトの搬送速度を1m/分、流延フィルム幅を50cmに設定した。この装置を用いて流延した後、前乾燥炉の温度を段階的に、40℃（無風）、65℃（風速0.5m/秒）、90℃（風速5m/秒）に昇温し、最後に40℃にして冷却した。そして残留溶媒量が12重量%の自立性のあるフィルムにした。この段階でベルトからフィルムを剥離して後乾燥炉に送った。後乾燥炉の温度を残留溶媒量、従ってT<sub>g</sub>'に応じて87℃（残留溶媒量12重量%、T<sub>g</sub>'=90℃）、92℃（残留溶媒量11重量%、T<sub>g</sub>'=97℃）、100℃（残留溶媒量9重量%、T<sub>g</sub>'=110℃）、123℃（残留溶媒量7重量%、T<sub>g</sub>'=128℃）、160℃（残留溶媒量3重量%、T<sub>g</sub>'=170℃）、185℃（残留溶媒量1重量%、T<sub>g</sub>'=196℃）に昇温して乾燥フィルムを得た。かくして得られたフィルムは発泡、柚子肌、波打ち現象がなく表面性が良好であった。厚みは100μm、厚み斑は0.72μmであり、極めて均一性の高いフィルムであった。残留溶媒量は0.2重量%であり極めて微量であった。また550nmの波長における光線透過率は90.0%、ヘイズ値は0.2%であり光学的に透明であった。波長590nmにおける位相差は10nm以下であり、またフィルム内でのバラツキも少なかった。また遅相軸のバラツキも±10°以下であり光学的にも均質なフィルムであった。

【0101】〔実施例11〕フィルム剥離段階までは実施例9と同様に作製したフィルムを剥離後、後乾燥炉の第1～3段階では100℃、第4～6段階では170℃にして後乾燥を行った。得られたフィルムの残留溶媒量は0.3重量%であった。また550nmの波長における光線透過率は89.7%、ヘイズ値は0.3%であり

光学的に透明であった。波長590nmにおける位相差を求めたところ25±20nmであり、また遅相軸のバラツキは±35°であった。

【0102】〔実施例12〕実施例4で用いた、水を3重量%含む1,3-ジオキソランを溶媒とする共重合ポリアリレート樹脂の20重量%溶液を用いて連続製膜試験を行った。キャスト装置および乾燥炉は、実施例9で用いたものと同じものを使用した。また乾燥条件も実施例9と全く同じにして行った。ベルトからの流延フィルムの剥離性は良好であり、得られたフィルムには剥離筋、剥離傷は認められなかった。また、発泡、柚子肌、波打ち現象がなく表面性に優れたものであった。厚みは102μm、厚み斑は0.58μmであり、極めて均一性の高いフィルムであった。残留溶媒量は0.3重量%と極めて微量であり、添加した水もほとんど残っていなかった。このフィルムのガラス転移点は207℃であり、元の樹脂とほぼ同じであった。また該フィルムの分子量をGPCにより測定したところ、数平均分子量で36,000であり全く変化していなかった。従って、製膜工程中もポリアリレートの加水分解が起こっていないことが確かめられた。550nmの波長における光線透過率は89.9%、ヘイズ値は0.3%であり光学的に透明であった。波長590nmにおける位相差は10nm以下であり、またフィルム内でのバラツキも少なかった。また遅相軸のバラツキも±10°以下であり光学的にも均質なフィルムであった。この連続製膜試験は24時間連続して行ったが、その間ベルトからの流延フィルムの剥離性は良好なままであり、得られたフィルムには剥離筋、剥離傷は認められなかった。

【0103】〔実施例13〕実施例9で用いた、共重合ポリアリレート樹脂の20重量%1,3-ジオキソラン溶液、および連続製膜装置を用い、フィルムを支持基板上に流延して剥離するまでの前乾燥工程を、溶媒を高濃度で含む窒素ガス雰囲気中で乾燥する方法に変えて連続製膜試験を行った。ベルトの搬送速度を1m/分、流延フィルム幅を50cmに設定した。ドープを流延後、1,3-ジオキソランを12容量%含有し、酸素濃度が2容量%である窒素ガス雰囲気中で、前乾燥炉の温度を段階的に、40℃（無風）、65℃（風速0.5m/秒）、90℃（風速5m/秒）に昇温し、最後に40℃にして冷却した。その結果フィルムは残留溶媒量13重量%まで乾燥されており、空气中で乾燥を行った実施例9の場合とほとんど変わらなかった。この段階でベルトからフィルムを剥離して後乾燥炉に送った。後乾燥工程は空气中で行い、その温度を残留溶媒量、従ってT<sub>g</sub>'に応じて80℃（残留溶媒量13重量%、T<sub>g</sub>'=85℃）、87℃（残留溶媒量12重量%、T<sub>g</sub>'=90℃）、98℃（残留溶媒量9.5重量%、T<sub>g</sub>'=106℃）、123℃（残留溶媒量7重量%、T<sub>g</sub>'=128℃）、160℃（残留溶媒量3重量%、T<sub>g</sub>'=170℃）に昇温して乾燥フィルムを得た。かくして得られたフィルムは発泡、柚子肌、波打ち現象がなく表面性が良好であった。厚みは100μm、厚み斑は0.72μmであり、極めて均一性の高いフィルムであった。残留溶媒量は0.2重量%であり極めて微量であった。また550nmの波長における光線透過率は90.0%、ヘイズ値は0.2%であり光学的に透明であった。波長590nmにおける位相差は10nm以下であり、またフィルム内でのバラツキも少なかった。また遅相軸のバラツキも±10°以下であり光学的にも均質なフィルムであった。



0℃)、185℃(残留溶媒量1重量%、 $T_g = 196^\circ\text{C}$ )に昇温して乾燥フィルムを得た。かくして得られたフィルムは発泡、柚子肌、波打ち現象がなく表面性に優れていた。厚みは100 $\mu\text{m}$ 、厚み斑は0.63 $\mu\text{m}$ であり、極めて均一性の高いフィルムであった。また残留溶媒量は0.2重量%であり、低溶媒濃度空気雰囲気中で行った実施例9のフィルムの残留溶媒量と同じであった。フィルムのガラス転移点は208℃であった。また550nmの波長における光線透過率は90.1%、ヘイズ値は0.2%であり光学的に透明であった。波長590nmにおける位相差は10nm以下であり、またフィルム内でのバラツキも少なかった。また遅相軸のバラツキも $\pm 10^\circ$ 以下であり光学的にも均質なフィルムであった。以上のように窒素ガス雰囲気中で前乾燥工程を実施したフィルムの物性は、実施例9で得たフィルムとほぼ同じものであった。

【0104】また、窒素ガス雰囲気にある前乾燥炉内の1,3-ジオキソランを排気口から取り出し70℃でトラップして、その中に含まれる過酸化物を定量した。その結果、使用した1,3-ジオキソラン中の過酸化物は100ppmであったのに対して、回収1,3-ジオキソラン中の過酸化物は103ppmであり、製膜中にはほとんど過酸化物が生成していなかった。

【0105】[実施例14]ビスフェノールとして、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサン、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸クロライド、およびイソフタル酸クロライド(モル比率5:5)を用い、界面重縮合法でポリマーを重合した

[数平均分子量=34,000(ポリスチレン換算)、ガラス転移点=192℃]。このポリマーを1,3-ジオキソランに50℃で攪拌しながら溶解して、濃度23重量%の透明な溶液を得た。このドープの30℃における溶液粘度は $5.5 \times 10^3 \text{ cps}$ であった。この溶液を孔径5 $\mu\text{m}$ のフィルターを用いて濾過した後、ドクターブレードを用いてガラス基板上に流延した。引き続き2,450MHzのマイクロ波加熱装置内で100Wで3分、200Wで7分、300Wで3分、500Wで10分間乾燥した。このマイクロ波加熱による乾燥にて自立性のあるフィルムとなったので基板から剥離したが、この時点での残留溶媒量は17.1重量%であった。かかるフィルムの両端をゆるく固定して、さらに120℃で10分、150℃で10分、180℃で60分間乾燥を行い、乾燥フィルムを得た。得られたフィルムは発泡、柚子肌、波打ち現象は認められず表面性は良好であった。厚みは102 $\mu\text{m}$ 、厚み斑は0.46 $\mu\text{m}$ であり、均一性の高いフィルムであった。残留溶媒量は0.1重量%であり極めて微量であった。このフィルムのガラス転移点は191℃であり、元の樹脂とほぼ同じであった。また550nmの波長における光線透過率は89.6%、ヘイズ値は0.5%であり光学的に透明であ

った。さらに、フィルムを基板から剥離後の乾燥ではフィルムに殆ど力が加わっていないため、光学等方性、均質性は高く、波長590nmにおける位相差は10nm以下であり、フィルム内でのバラツキも少なかった。また遅相軸のバラツキも $\pm 10^\circ$ 以下であった。

【0106】[実施例15]実施例1で使用した、ポリアリレート樹脂の20重量%1,3-ジオキソラン溶液を用い、実施例1と同様にフェロタイプ基板上に流延、乾燥してフィルムを基板から剥離した。この時点でのフィルム中の残留溶媒量は14.7重量%である。フィルムの両端をゆるく固定し、引き続き2,450MHz、500Wのマイクロ波加熱装置内で60分間乾燥を行った。マイクロ波加熱乾燥後のフィルムは、発泡、柚子肌、波打ちなどが認められず、きわめて均質であり表面性が高かった。そして残留溶媒量は4重量%になっていた。このフィルムをさらに180℃で60分間乾燥を行い、乾燥フィルムを得た。得られたフィルムは発泡、柚子肌、波打ち現象は認められず表面性は良好であった。厚みは102 $\mu\text{m}$ 、厚み斑は0.43 $\mu\text{m}$ であり、均一性の高いフィルムであった。残留溶媒量は0.3重量%であり極めて微量であった。このフィルムのガラス転移点は241℃であり、元の樹脂とほぼ同じであった。また550nmの波長における光線透過率は89.9%、ヘイズ値は0.4%であり光学的に透明であった。さらに、フィルムを基板から剥離後の乾燥ではフィルムに殆ど力が加わっていないため、光学等方性、均質性は高く、波長590nmにおける位相差は10nm以下であり、フィルム内でのバラツキも少なかった。また遅相軸のバラツキも $\pm 10^\circ$ 以下であった。以上のようにマイクロ波加熱乾燥を実施したフィルムの物性は、実施例1で得たフィルムとほぼ同じものであった。

【0107】[比較例3]実施例12で用いたポリアリレートを1,4-ジオキサンに50℃で攪拌しながら溶解して、透明な溶液を得た。この溶液の30℃における溶液粘度は $3.1 \times 10^3 \text{ cps}$ であった。この溶液を孔径5 $\mu\text{m}$ のフィルターを用いて濾過した後、ドクターブレードを用いてガラス基板上に流延した。引き続き2,450MHzのマイクロ波加熱装置内で実施例12と同様に100Wで3分、200Wで7分、300Wで3分、500Wで10分間乾燥したが、乾燥が不十分で残留溶媒量が多く、自立性のあるフィルムは得られなかった。

【0108】[実施例16]実施例1で用いたポリアリレート樹脂を、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランまたはシクロヘキサノンを10重量%含有する1,3-ジオキソランに50℃で攪拌しながら溶解し、濃度20重量%のいずれも透明な溶液を調製した。この溶液の30℃における溶液粘度はそれぞれ $5.3 \times 10^3$ 、 $4.0 \times 10^3$ 、 $5.5 \times 10^3 \text{ cps}$ であった。これらの溶液は、粘度変化や白濁も見られず安定性は良好であ

った。これらの溶液を用いて、実施例1と同様な方法でフィルムを作製し、それぞれ厚み100 $\mu$ mのフィルムを得た。得られたフィルムはいずれも発泡、柚子肌、波打ち現象は認められず表面性に優れていた。厚みはそれぞれ、0.58、0.78、0.53 $\mu$ mであり、均一性の高いフィルムであった。残留溶媒量はそれぞれ0.2重量%であり極めて微量であった。また550nmの波長における光線透過率はそれぞれ、90.2、89.9、90.0%であり、ヘイズ値はそれぞれ、0.3、0.4、0.3%であり光学的に透明であった。さらに、フィルムを基板から剥離後の乾燥ではフィルムに殆ど力加わっていないため、どのフィルムも光学等方性、均質性は高く、波長590nmにおける位相差はいずれも10nm以下であり、フィルム内でのバラツキも少なかった。また遅相軸のバラツキもいずれも $\pm 10^\circ$ 以下であった。

【0109】【実施例17】上記式(II)中のXが2, 2-プロピレン基、Arがp-フェニレン基およびm-フェニレン基である(モル比率1:1)繰り返し単位からなるポリアリレート樹脂(数平均分子量22,000)23重量部を、1,3-ジオキソラン77重量部に60℃で攪拌\*

\*しながら3回に分け加えた。得られたドープの粘度および60℃で保存した場合のドープ安定性を後掲の表3に示す。かかるドープは、粘度変化や白濁も見られず、安定性は良好であった。

【0110】このドープをドクターブレードを用いてガラス基板上に流延した後、30℃で5分、40℃で20分、80℃で20分、さらに100℃で20分乾燥しフィルムを基板から剥離した。この状態のフィルムの残留溶媒量は12重量%であった。

【0111】かかるフィルムをさらに150℃14時間で乾燥した後、フィルムをガラス基板から剥離し、膜厚、残留溶媒量、全光透過率、ヘイズ値、位相差、ガラス転移点を測定して評価した。結果は後掲の表4に示すように、残留溶媒量が少なく、透明性、表面性、均質性とも良好であった。

【0112】【実施例18】数平均分子量が30,000である実施例17と同じポリアリレート樹脂を用いて、実施例17と同様にして製膜し、フィルムを得、評価した。結果を後掲の表3および4に示す。

【0113】

【表3】

	ドープ粘度(cps)	ドープ保存温度(℃)	安定性
実施例17	3,500	60	良好
18	4,800	60	良好

【0114】

※ ※ 【表4】

	残留溶媒量 (wt%)	外観	T <sub>g</sub> (℃)	膜厚 ( $\mu$ m)	全光透過率 (%)	ヘイズ (%)	位相差 (nm)
実施例17	0.4	良好	184	105	88.0	0.4	2.45
18	0.3	良好	194	95	89.0	0.4	2.06

【図面の簡単な説明】

【図1】参考例1および2で製造したフィルムのガラス転移点(T<sub>g</sub>′)と残留溶媒量との関係を示す。

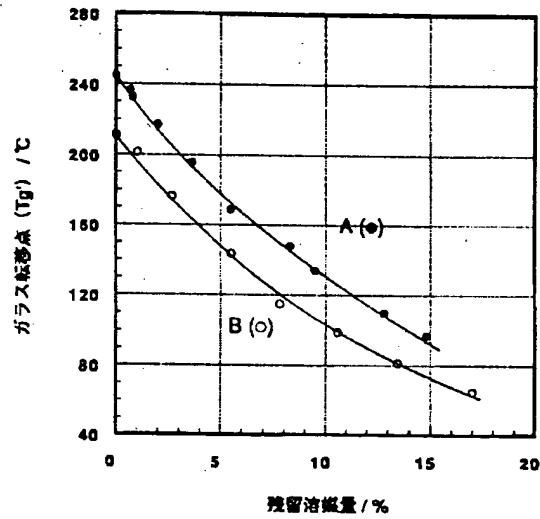
【符号の説明】

A: 1, 3-ジオキソランを溶媒として使用した場合の、参考例1で製造したポリアリレートフィルムのガラ

ス転移点(T<sub>g</sub>′)と残留溶媒量との関係を表す曲線。

B: 1, 3-ジオキソランを溶媒として使用した場合の、参考例2で製造した共重合ポリアリレートフィルムのガラス転移点(T<sub>g</sub>′)と残留溶媒量との関係を表す曲線。

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 城 尚志

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人  
株式会社東京研究センター内